

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2003年5月22日 (22.05.2003)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 03/043071 A1

(51) 国際特許分類7:  
B24B 37/00, C08G 18/00 H01L 21/304, (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下村 哲生 (SHI-MOMURA,Tetsuo) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市  
堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内  
Shiga (JP). 中森 雅彦 (NAKAMORI,Masahiko) [JP/JP];  
〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田2丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 山田 幸敏 (YAMADA,Takatoshi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市  
堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内  
Shiga (JP). 増井 敬志 (MASUI,Takashi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田2丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 駒井 茂 (KO-MAI,Shigeru) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田  
2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga  
(JP). 小野 浩一 (ONO,Koichi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀  
県 大津市 堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総  
合研究所内 Shiga (JP). 小川 一幸 (OGAWA,Kazuyuki)  
[JP/JP]; 〒550-8661 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目  
17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 数  
野 淳 (KAZUNO,Atsushi) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府  
大阪市 西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業  
株式会社内 Osaka (JP). 木村 穀 (KIMURA,Tsuyoshi)  
[JP/JP]; 〒550-8661 大阪府 大阪市 西区江戸堀1丁目17  
番18号 東洋ゴム工業株式会社内 Osaka (JP). 濑柳 博  
(SEYANAGI,Hiroshi) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府 大阪  
市 西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社  
内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10310 (74) 代理人: 鈴木 実生, 外 (SUZUKI,Takao et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 7丁目 1-20  
Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2002年10月3日 (03.10.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2001-347585 2001年11月13日 (13.11.2001) JP  
特願 2001-347538 2001年11月13日 (13.11.2001) JP  
特願 2001-347410 2001年11月13日 (13.11.2001) JP  
特願 2001-351629 2001年11月16日 (16.11.2001) JP  
特願 2001-374223 2001年12月7日 (07.12.2001) JP  
特願 2001-374354 2001年12月7日 (07.12.2001) JP  
特願 2001-375954 2001年12月10日 (10.12.2001) JP  
特願 2001-378181 2001年12月12日 (12.12.2001) JP  
特願 2002-105459 2002年4月8日 (08.04.2002) JP  
特願 2002-117767 2002年4月19日 (19.04.2002) JP  
特願 2002-117623 2002年4月19日 (19.04.2002) JP  
特願 2002-144617 2002年5月20日 (20.05.2002) JP  
特願 2002-144628 2002年5月20日 (20.05.2002) JP  
特願 2002-146495 2002年5月21日 (21.05.2002) JP

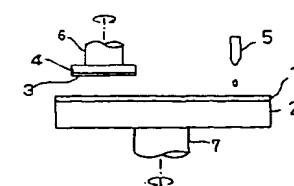
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡  
績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)  
[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜2丁目2  
番8号 Osaka (JP). 東洋ゴム工業株式会社 (TOYO TIRE  
& RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒550-8661 大阪府 大  
阪市 西区江戸堀1丁目17番18号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: GRINDING PAD AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 研磨パッド及びその製造方法

WO 03/043071 A1



(57) Abstract: A grinding pad whereby optical material for lenses, reflecting mirrors and the like, or a material requiring a high degree of surface flatness, as in the grinding of glass substrates or aluminum substrates for silicone wafers and hard disks, or general metal grinding, can be flattened with stability and high grinding efficiency. Further, a grinding pad for semiconductor wafers is provided that is superior in flattening characteristic and free from scratches and that can be produced at low cost. A grinding pad is provided that is free from dechucking error so that neither damage to wafers nor decrease in operating efficiency occurs. A grinding pad is provided that is satisfactory in flatness, in-planar uniformity, and grinding speed and that produces less change in grinding speed. A grinding pad is provided that can make planarity improvement and scratch decrease compatible.

[続葉有]



(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

レンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウェハー、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板、及び一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工を安定、かつ高い研磨効率で行うことが可能な研磨パッドである。また、平坦化特性に優れ、スクラッチの発生がなく、低コストにて製造可能な半導体ウエハへの研磨パッドを提供する。デチャックエラーの発生がなく、従ってウエハの破損、作業効率の低下が起こらない研磨パッドを提供する。平坦性、面内均一性、研磨速度が良好であり、しかも研磨速度の変化が少ない研磨パッドを提供する。プラナリティー向上とスクラッチ低減を両立できる研磨パッドを提供する。

## 明細書

### 研磨パッド及びその製造方法

#### 技術分野

本発明はレンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハー、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板、及び一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工を安定、かつ高い研磨効率で行うことが可能な研磨パッドに関するものである。本発明の研磨パッドは、特にシリコンウエハー並びにその上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイスを、さらにこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前に平坦化する工程に使用することも可能である。本発明は、上記の研磨パッドの製造方法にも関する。

#### 技術背景

高度の表面平坦性を要求される材料の代表的なものとしては、半導体集積回路（I C、L S I）を製造するシリコンウエハーと呼ばれる単結晶シリコンの円盤があげられる。シリコンウエハーは、I C、L S I等の製造工程において、回路形成に使用する各種薄膜の信頼できる半導体接合を形成するために、酸化物層や金属層を積層・形成する各工程において、表面を高精度に平坦に仕上げることが要求される。このような研磨仕上げ工程においては、一般的に研磨パッドはプラテンと呼ばれる回転可能な支持円盤に固着され、半導体ウエハー等の加工物は研磨ヘッドに固着される。そして双方の運動により、プラテンと研磨ヘッドとの間に相対速度を発生させ、さらに砥粒を含む研磨スラリーを研磨パッド上に連続供給することにより、研磨操作が実行される。

CMP法による加工面の平坦化を行なう化学的機械研磨装置（CMP装置）を図1に示し、説明する。CMP法で使用するCMP装置は、研磨パッド1を支持する研磨定盤2と、被研磨材（ウエハ）3を支持する支持台（ポリッシングヘッド）4とを備えている。研磨定盤2と支持台4とは、それぞれ支持された研磨パッド1と被研磨材3が対向するように配置され、回転軸6、7を中心として回転

可能に構成されている。被研磨材3は支持台4に貼り付けられ、研磨時には、被研磨材3を研磨パッド1に押付けるための加圧機構が設かれている。研磨剤の供給機構5は、アルカリ溶液にシリカ粒子などの研磨剤粒子が分散している研磨液を研磨定盤2上の研磨パッド1上に供給するものである。

このように、半導体ウエハは仕上げ加工工程や、デバイス化での多層配線プロセスにおいて、いわゆる化学的機械的研磨法（Chemical Mechanical Polishing）により鏡面研磨や、層間絶縁膜や導電膜の平坦化が行われている。この様な研磨では、ウエハ全面内での研磨量の均一性、凹凸段差の凸部の選択的研磨や、凹凸部の研磨後の平坦性などの特性が求められる。これらの要求に対して、下記に挙げられるような構成の研磨パッドが従来開発、検討されており、公知である。

(1) 弹性ポリウレタン層に研磨層である合成皮革層が積層されたもの（米国特許3, 504, 457号）

(2) 発泡ポリウレタン層にポリウレタン含浸不織布を貼り合わせた構成のもの（特開平6-21028号公報）

(3) 研磨表面が設けられており、研磨表面に隣接し選択した厚さ及び剛性の剛性要素が設けられており、剛性要素へ実質的に一様な力を付与するために剛性要素に隣接して弾性要素が設けられており、剛性要素及び弾性要素が研磨表面へ弹性的屈曲力を付与して研磨表面に制御した屈曲を誘起させ、それが加工物の表面の全体的な形状に適合し且つ加工物表面の局所的な形状に関して制御した剛性を維持することを特徴とする研磨用パッド（特開平6-077185号公報）

(4) 縦弾性係数E<sub>A</sub>の大きい表層Aと、縦弾性係数E<sub>B</sub>の小さい下層Bとを有し、両層A, Bとの間に上記B層よりも少なくとも縦弾性係数の大きい中間層Mを設けたことを特徴とする研磨布（特開平10-156724号公報）

(5) 研磨層と、研磨層より弾性の高い中間層と、柔らかい下地層の構成で、中間層が分割されているパッド（特開平11-48131号公報）

しかし、前述の各種研磨パッドは次のような問題点を有している。

(a) 米国特許3, 504, 457号に記載の研磨パッドは、全面の均一性に関しては、弹性ポリウレタン層がウエハにかかる荷重を均一にする役目を果たしているが、最表層研磨層に柔らかい合成皮革を使用しているため、スクラッチ等の

問題は無いが、微小領域での平坦化特性が良くない。

(b) 特開平6－21028号公報に記載の研磨パッドは、不織布層が米国特許3,504,457号に記載の研磨パッドにおける弹性ポリウレタン層と同等の役目を果たし、均一性を得ている。また、研磨層も硬質の発泡ポリウレタン層を有している為、合成皮革に比べて平坦化特性も優れているが、近年、微小領域での平坦化特性の要求レベルの向上に対応することはできず、また金属膜の研磨においては、要求レベルに達していない。硬質ウレタン層の硬度を更に上げることにより平坦化特性の向上を図ることは可能であるが、そうするとスクラッチの多発を招き実用的ではない。

(c) 特開平6－77185号公報に記載の研磨パッドは、表層の研磨層でスクラッチの起きない適度の硬度を持たせ、硬度が上げられないために低下する平坦化特性を第2層の剛性層で改善させる構成を有するものである。これは、特開平6－21028号公報に記載の研磨パッドの問題点を解決するものであるが、研磨層の厚さが0.003インチ以下に限定されており、この厚さでは実際に使用した場合、研磨層も削れてしまい、製品寿命が短いという欠点がある。

(d) 特開平10－156724号公報に記載の研磨パッドは、基本的思想は特開平6－77185号公報の技術と同様であり、各層の弾性率の範囲を限定して、より効率的な範囲を得ようとしているが、該技術の中では実質的に何ら実現する手段の記載がなく、研磨パッドを製作することは困難である。

(e) 特開平11－48131号公報の研磨パッドは、基本的思想は特開平6－77185号公報の技術と同様であるが、ウエハ面内の均一性をより向上するために中間剛性層をある所定の大きさに分割している。しかし、この技術によれば、分割する工程にコストがかかり、安価な研磨パッドを供給することは出来ない。

また、これらの先行文献に記載された研磨パッドにおいては、実施に使用する研磨機に研磨パッドを両面テープ等の粘着剤を用いて貼り付けることが一般的であるが、このときの接着強度に関しては従来殆ど検討がなされていない。さらに、現在一般的に広く使われている研磨パッドにおいては、研磨パッドの使用後、研磨機から剥離する場合、非常に大きな力が必要で、研磨パッドの張替え作業は

極めて重労働となっている。

本発明は、半導体ウエハないし半導体ウエハ上に微細なパターンが形成されたデバイスの該パターンの微小な凹凸を平坦化する研磨工程に使われる研磨パッドであつて、研磨時に高い研磨レートを有する研磨パッド並びに半導体ウエハの研磨方法を提供することにある。また、半導体ウエハ研磨における半導体ウエハ上に微細なパターンが形成されたデバイスのパターンの平坦化特性に優れ、スクラッチの発生がなく、低コストにて製造可能な半導体ウエハの研磨パッド並びに該研磨パッドを使用した半導体ウエハの研磨方法を提供する。

また、研磨操作においては、研磨パッドの寸法変化が非常に重要である。研磨パッドの寸法安定性が悪いと、研磨過程において発生する摩擦熱により研磨パッドの寸法変化が起り、平坦化特性が低下する原因となりうる。

従来は、研磨特性の内、研磨対象物の平坦性（プラナリティー）を改善する目的で、研磨パッドを高弾性率化することが多く、研磨パッドの寸法安定性に関しては、十分な議論がされてこなかった。

本発明の別の目的は、研磨工程において発生する摩擦熱による温度上昇が起った場合でも平坦化特性の低下が従来よりも小さな研磨パッドの研磨層を提供することにある。

また、上記の高精度の研磨に使用される研磨パッドとしては、一般的に空洞率が30～35%程度のポリウレタン発泡体シートが使用されている。また研磨パッドにおいては、できるだけ短時間で研磨が完了することが重要であり、そのため研磨パッドには研磨レートが高いことが求められる。

しかし、従来のポリウレタン発泡体シートを研磨パッドないし研磨パッドの研磨層として使用した場合、研磨レートを高くすると研磨効率は改善されるが、研磨終了後にウエハを研磨パッドから離す時の抵抗が大きくなつて、いわゆるデチャックエラーが発生し、ウエハの破損、作業効率の低下が起こるという問題があつた。

本発明の別の目的は、研磨レートを高く維持し、しかも研磨終了後にウエハを研磨パッドから離す時の抵抗が小さく、デチャックエラーの発生がなく、従つてウエハの破損、作業効率の低下が起こらない研磨パッドないし研磨パッドの研磨

層を提供することにある。

また、研磨パッドの研磨特性としては、研磨対象物の平坦性（プラナリティー）、面内均一性、研磨速度が要求される。研磨対象物の平坦性、面内均一性については研磨層を高弾性率化することによりある程度は改善できる。また、研磨速度については、気泡を含有する発泡体とすることにより向上できる。しかし、研磨速度が、使用直後から使用を終了するまでの間に変動すると、研磨条件を調整しなくてはならず、研磨効率が悪い。

本発明の別の目的は、平坦性、面内均一性、研磨速度が良好であり、しかも研磨速度の変化が少ない研磨パッドを提供することにある。

また、このようなCMP加工に使用される研磨パッドとしては、特許第3013105号公報、特開平11-322878号公報に記載の技術が公知である。特許第3013105号公報に開示の技術は、ポリウレタンポリマー等の高分子マトリックス中に水溶性樹脂の微粒子ないし中空微粒子を添加した研磨パッドである。また特開平11-322878号公報に開示の技術は、ポリウレタンポリマー中にポリスチレン発泡ビーズを分散させた研磨パッドである。

しかし、上記の公知の研磨パッドにおいては、樹脂中に水溶性樹脂の微粒子ないし中空微粒子、あるいはポリスチレン発泡ビーズを分散する際に、マトリックス樹脂であるポリウレタンとの密度の差等に起因して分散粒子の不均一を生じやすい。上記公知技術における微粒子ないし中空微粒子は、CMP加工において研磨パッドの研磨面に小さな凹部を形成し、研磨砥粒を保持するという重要な機能を発揮するものであり、かかる分散微粒子の不均一は研磨パッドの性能に大きな影響を与える。

一方、イソシアネート基含有化合物と活性水素基を含有する化合物を反応、硬化させて得られる発泡ポリウレタンの研磨パッドとすると、同様な構成成分を使用しても十分な研磨性能が得られない場合があり、改善が求められている。

本発明の別の目的は、発泡ポリウレタンにて構成される研磨層を有し、安定した研磨特性を有する研磨パッドの製造方法を提供すること、及び特に水溶性樹脂の微粒子ないし中空微粒子、あるいはポリスチレン発泡ビーズ等の研磨面に凹部を形成するための材料を含まず、従って空孔がポリウレタンのみにて構成される

研磨パッドを有する研磨パッドの製造方法を提供することにある。

また、この研磨操作時に、研磨パッドと加工物との間の摩擦により熱が発生し、研磨パッド表面の温度が上昇する。この温度上昇により、研磨パッドの硬度（弹性率）が変わり、高度な表面平坦性を要求される平坦化加工に悪影響を及ぼす。

本発明の別の目的は、研磨時の研磨パッドと加工物との間の摩擦熱により、研磨パッドの硬度（弹性率）が変化し、平坦化加工に悪影響を及ぼすといった従来の問題点を克服した、広い温度領域で平坦化加工を安定的に行うことができる研磨パッドを提供することにある。

また、高精度の研磨に使用される研磨パッドとしては、特許第3013105号公報に記載されているような、ポリウレタン等のマトリックス樹脂に、高圧ガス内包の中空微小球体を分散させた研磨パッド（ロデール社製 商品名：IC-1000）が広く知られている。しかし、この高圧ガス内包の中空微小球体を分散させた研磨パッドは、プラナリティーが十分に満足のいくものとは言えない。蔵書：土肥俊郎等「詳説半導体CMP技術」工業調査会17頁（2000年）にも記載されているように、次世代素子への展開を考慮すると、プラナリティーをさらに向上できるような硬い研磨パッドが必要となる。

プラナリティー向上させる目的では、無発泡系の硬い研磨パッド（例えば、ロデール社製 商品名：IC-2000）を用いることも可能である。しかし、前記蔵書（前記同頁）にもあるように、このような硬いパッドを用いた場合、加工対象物の被研磨面にスクラッチ（傷）を付けるといいる問題が生じる。また、無発泡系の研磨パッドは、研磨操作時にパッド表面にスラリー中の砥粒を十分に保持することができないため、研磨速度の観点からも望ましくない。

その他に、特開2001-47355号公報には、非水溶性の熱可塑性重合体に水溶性物質を分散させた研磨パッドが提案されている。この研磨パッドは、無発泡体であるが、研磨パッド中に分散させた水溶性物質が研磨時に溶解して研磨パッド表面に発泡体のような孔ができ、また研磨パッドが膨潤して研磨パッド表面の硬度が低下するため、プラナリティー向上と研磨速度の向上には非常に有効である。しかしながら、この研磨パッドの特性は、水溶性物質によるところが大

であり、研磨パッドを主として形成している熱可塑性重合体によるスクラッチまで解決できるものではない。

本発明の別の目的は、従来の研磨パッドでは両立し得なかった、プラナリティー向上とスクラッチ低減を両立できる研磨パッドを提供することにある。さらには本発明は、プラナリティー向上とスクラッチ低減に加えて、研磨速度の観点でも満足できる研磨パッドを提供することにある。

また、研磨操作においては、研磨スラリーに対する研磨パッドの濡れ性が非常に重要である。研磨スラリーに対する研磨パッドの濡れ性が悪いと、研磨スラリーが研磨パッド上に十分にのらず、極端な場合は、研磨スラリーをはじいて、研磨速度が非常に小さくなり、研磨に時間がかかる。また、研磨スラリーが研磨パッド上にのったとしても、研磨スラリーの付着量が不均一で、研磨対象物を均一に研磨することができなくなってしまう。さらに、研磨パッド上に乾燥部分が生じることもあり、ここに少量の研磨スラリーが付着した場合、溶液のみが蒸発等により除かれ、研磨砥粒が凝集する結果となり、半導体ウェハ表面の欠陥であるスクラッチ（引掻き傷）が発生する原因ともなりうる。

一方、研磨スラリーに対する研磨パッドの濡れ性がよすぎると、研磨操作において、研磨スラリー中の溶液が研磨パッド表面から吸収され、研磨パッドが膨潤する結果となり、研磨速度の安定性が悪くなる。

従来の研磨パッドとしては、濡れ性がよすぎるために発生する研磨速度の不安定性を懸念して、研磨パッド表面を撥水処理することが多かった。また、研磨特性の内、研磨対象物の平坦性（プラナリティー）を改善する目的で、研磨パッドを高弾性率化することが多く、研磨パッドの濡れ性に関しては、十分な議論がされてこなかった。

近年、上記した理由のため、研磨スラリーに対する研磨パッドの濡れ性をある程度よくする必要があることが注目され、そのための改善がなされてきている。特開2000-173958公報では、研磨パッド表面を酸化作用を有する薬液や、界面活性剤等で親水化処理を行い、研磨パッド表面の濡れ性をよくすることが提案されている。特開2000-237951公報では、不織布からなる研磨布、又は不織布にエラストマーを含浸させてなる研磨布を、親水性溶液にて親水

化加工処理することにより研磨布表面の濡れ性を改善することが提案されている。

前記特開2000-173958公報、特開2000-237951公報はいずれも、研磨パッド表面の濡れ性を向上させるため、研磨パッドを形成するマトリックス高分子材料に何らかの薬剤を用いて、親水化処理を施している。このため、研磨パッドを作製する上で、親水化処理用の薬剤が必要であり、親水化処理工程も必要であり、コスト低減の要請に対応することが困難である。

本発明の別の目的は、研磨パッド（研磨層）を形成するマトリックス高分子材料を、薬剤を用いた親水化処理をすることなく、研磨スラリーに対する濡れ性が最適化された研磨パッドの研磨層、並びにその製造方法を提供すること、及び研磨対象物を均一に研磨し、スクラッチもなく、満足できる研磨速度を維持可能な研磨パッド並びにその製造方法を提供することにある。

また、上記の高精度の研磨に使用される研磨パッドとしては、一般的に空洞率が30～35%程度のポリウレタン発泡体シートが使用されている。しかし、ポリウレタン発泡体シートは、局部的な平坦化能力は優れたものであるが、圧縮率が0.5～1.0%程度と小さくてクッション性が不足しているためにウェハー全面に均一な圧力を与えることが難しい。このため、通常、ポリウレタン発泡体シートの背面に柔らかいクッション層が別途設けられ、積層された研磨パッドとして研磨加工に使用される。

かかる従来の研磨パッドにおいて、クッション層として広く使用される樹脂含浸不織布は、連続空洞を有するものであるために、使用されるスラリー液が研磨中に上記クッション層内に浸入する。その結果、クッション層の硬度の低下・圧縮特性の変化等が生じ、研磨パッドの全体の特性が変化して、均一性、研磨レート等の研磨特性が経時的に変化してウェハーの歩留まりを低下させるという問題を有していた。

上記の従来の研磨パッドにおけるクッション層である樹脂含浸不織布へのスラリー液の浸入を防止する技術として、特許第2842865号公報には、クッション層の側面を研磨層で覆う技術、並びに特許第3152188号公報には、研磨層の間に防水性材料層を設ける技術が、それぞれ開示されている。

しかし、特許第2842865号公報記載の技術は、クッション層の側面まで覆うものであるために、研磨層を特殊な形状にする必要があり、また、研磨層の裏面に凹部を形成してクッション層を埋め込むように積層する必要があり、研磨パッドの生産性が大きく低下する。また、特許第3152188号公報開示の技術は、研磨層の間に防水性材料層を設けるものであるため、研磨中に研磨層が磨耗して研磨面が防水性材料層に近づくにつれ、研磨層と防水性材料層の剛性の違いが顕著になり、研磨特性に影響を与えることとなる。また、このような影響をなくす範囲で研磨層を使用すると、研磨パッドの寿命が短くなる。

本発明の別の目的は、クッション層の硬度の低下・圧縮特性の変化が小さく、従って研磨パッド全体の特性の変化が小さく、均一性、研磨レート等の研磨特性の経時的変化によるウェハーの歩留まりを低下させることのない研磨パッドを提供することにある。また、安定した、かつ高い研磨速度を有し、寿命の長い研磨パッドを提供することにある。

#### 発明の開示

本発明の半導体ウェハ研磨パッドは、研磨層が独立気泡タイプの樹脂発泡体であり、前記研磨層の独立気泡の気泡数が $200\text{個}/\text{mm}^2$ 以上 $600\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であることを特徴とする。

気泡数は、研磨層を任意の位置にて裁断して得られる表面の気泡数を測定したものである。

また、別の本発明の半導体ウェハ研磨パッドは、独立気泡タイプの樹脂発泡体からなる研磨層を有し、前記独立気泡の平均気泡径が $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

平均気泡径は、研磨層を任意の位置にて裁断して得られる表面の気泡径を測定して求めたものである。

また、別の本発明の半導体ウェハ研磨パッドは、研磨層が独立気泡タイプの樹脂発泡体であり、前記研磨層の独立気泡の気泡数が $200\text{個}/\text{mm}^2$ 以上 $600\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であり、且つ、平均気泡径が $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

上記研磨層を構成する独立気泡タイプの樹脂発泡体において、気泡数は200個/ $\text{mm}^2$ から600個/ $\text{mm}^2$ の範囲において高い研磨レートが得られる。気泡数が200個/ $\text{mm}^2$ 未満の場合、スラリーを保持する窪み（気泡部分）が少くなり、研磨において有効となる半導体ウェハと研磨パッドの間のスラリー量が低下し、結果として研磨レートの低下を引き起こすものと考えられる。また、気泡数が600個/ $\text{mm}^2$ を超える場合、該パッドの気泡直径は10 $\mu\text{m}$ 以下と小さくなり、気泡の中に研磨屑やスラリー凝集物が詰まってスラリー保持の役割を十分に果たせなくなるものと考えられる。

本発明における気泡数及び気泡径の制御方法としては、中空状微粒子を添加する場合、添加する微粒子の粒子径及び添加量により制御できる。また、機械的に気泡を成形する場合、攪拌する時の攪拌翼の回転数、形状、及び時間の制御や、気泡成形の助剤として加える界面活性剤の添加量を変えることにより制御することができる。

上記研磨層の独立気泡の平均気泡径が30 $\mu\text{m}$ 未満である場合、もしくは60 $\mu\text{m}$ を超える場合のいずれの場合においても研磨レートは低下する。

なお、上記発明において独立気泡とは、円形、橍円、又はこれらに類似する形状を有する気泡であって、2以上の気泡が結合してなる気泡以外のものをいう。

上記本発明においては、独立気泡を有している研磨パッドであればその材質は特に制限されないが、ポリウレタン樹脂発泡体であることが好ましい。

ポリウレタン樹脂は、必要な硬度に加えて可とう性をも有するため、研磨対象物に与える微小な傷、即ちスクラッチが低減される。

独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体とは、100%完全に独立気泡のみで構成されている必要はなく、一部に連続した気泡が存在してもよい。独立気泡率は、90%以上であればよい。なお、独立気泡率は下記の方法により算出することができる。

独立気泡率は、得られた発泡体研磨層をミクロトームで断面を切り出し、その断面の顕微鏡画像を画像処理装置イメージアナライザV10（東洋紡績社製）にて表し、単位面積あたりの全気泡数および独立気泡数を数え、下記式により算出する。

$$\text{独立気泡率 (\%)} = (\text{独立気泡数} / \text{全気泡数}) \times 100$$

また、別の本発明の研磨パッドは、樹脂発泡体からなる研磨層を有し、前記研磨層の熱寸法変化率が3%以下であることを特徴とする。

研磨パッドの研磨層の熱寸法変化率を3%以下とすることにより、研磨工程において発生する摩擦熱による温度上昇が起こった場合でも平坦化特性の低下が従来よりも小さな研磨パッドを得ることができる。

上述の研磨パッドの研磨層においては、前記樹脂発泡体又は前記樹脂層が、ポリウレタン樹脂発泡体であることが好ましい。

ポリウレタン樹脂発泡体は、熱寸法変化率が3%以下の研磨層を容易に構成しうる。しかも研磨操作時にパッド表面にスラリー中の砥粒を保持することができるため、満足のできる研磨速度が得られる。ポリウレタン樹脂発泡体が有する微細気泡は、気泡径（セル径）が平均30～70μmのものであり、好ましくは30～50μm、さらに好ましくは30～40μmである。前記樹脂発泡体は独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体であることが特に好ましい。発泡状態が不良になると、熱寸法変化率が好ましい範囲にあっても研磨特性が低下する場合がある。

また、別の本発明の研磨パッドは、樹脂発泡体からなる研磨層を有し、前記研磨層表面の動摩擦係数が0.1～1.0であることを特徴とする。研磨層表面の動摩擦係数が0.1～1.0である研磨パッドとすることにより、研磨レートを高く維持し、しかも研磨終了後にウェハを研磨パッドから離す時の抵抗が小さく、デチャックエラーの発生がなく、従ってウェハの破損、作業効率の低下が起こらない研磨パッドを得ることができる。

研磨層表面の動摩擦係数が0.1よりも小さいと、研磨レートが低くなり、研磨効率が低下する。研磨層表面の動摩擦係数が1.0よりも大きいと研磨後に研磨パッドを研磨対象物表面から離す際にデチャックエラーが生じる。研磨層表面の動摩擦係数は0.2～0.9であることがより好ましい。

研磨層表面の動摩擦係数は、温度(23±2)℃、湿度(50±6)%RHの環境にて高耐熱ガラスであるパイレックス(コーニング社製)と接触させ、10.8kPaの圧力にて速度20cm/minにて移動させて測定した値である。

測定に際し、研磨面に溝を形成したものはドレッシングして溝を除去し、研磨シート自体の摩擦係数を測定する。

上述の研磨パッドにおいては、前記樹脂発泡体がポリウレタン樹脂発泡体であることが好ましい。

本発明においては、動摩擦係数が上記の範囲であり、独立気泡を有している研磨パッドであればその材質は特に限定されないが、独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体を用いることが特に好ましい。研磨層と研磨対象物との接触面積は、表面にある気泡により小さくなり、本発明の範囲内の動摩擦係数を有する研磨パッドを容易に作製することができる。

動摩擦係数を制御する方法としては、表面形状を変える、添加剤を加えるなどの処方により行うことができる。表面形状を変える方法としては、パッド表面の溝形状の制御や、ダイヤモンドドレッサー等によるドレッシングによってパッド表面の表面粗さを変える方法などが挙げられる。さらに、添加剤を加える処方では、界面活性剤の添加量を変えたり、界面活性剤含有量を変えることにより、前記気泡含有研磨パッドの場合、気泡の形成状態が変わり、動摩擦係数を変えることが可能である。

また、別の本発明の研磨パッドは、樹脂層の研磨層を有する研磨パッドであつて、前記研磨層は、pH 12.5 の水酸化カリウム水溶液 (40°C) への24時間浸漬試験前後のテーパー摩耗試験による摩耗減量の差が10mg以下であることを特徴とする。

通常、研磨パッドの実使用時には、常に研磨パッド表面にpH 11~12程度のスラリーが滴下されている。したがって、研磨層の材料として、前記テーパー摩耗試験による摩耗減量の差が10mg以下の小さいものを使用することにより、研磨特性の経時変化の小さい安定した研磨速度の研磨パッドが得られる。前記摩耗減量の差は小さいほどよく、7mg以下であるのがより好ましい。また、前記摩耗減量の値は30~80mg程度の範囲にあるのが、基本的研磨特性の確保及び研磨パッドの寿命の点で好ましい。前記摩耗減量は詳しくは実施例に記載の方法により測定される。

前記研磨パッドにおいて、樹脂発泡体又は樹脂層の40°Cでの貯蔵弾性率が2

70 MPa 以上であることが好ましい。前記貯蔵弾性率が、270 MPa 未満では、十分な平坦化特性が得られない。かかる高弾性率のポリウレタン組成物を用いた研磨パッドは、デバイス化ウェハ研磨の平坦化に有用であり、また高弾性率の研磨パッドが要求されているガラス研磨用途においても有用である。また、かかる研磨パッドは安定かつ高い研磨効率で研磨作業を行うことが可能である。前記貯蔵弾性率は、280 MPa 以上、さらには300 MPa 以上であるのが好ましい。

本発明でいう貯蔵弾性率とは、動的粘弾性測定装置で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え、周波数1 Hz で測定した際の40°Cでの研磨層の貯蔵弾性率をいう。貯蔵弾性率の測定条件は、研磨時の条件を参考にしている。つまり、貯蔵弾性率の測定条件は、研磨時において研磨パッドは被加工物に押し付けられ、双方が回転運動しているが、この運動がほぼ1 Hz に相当すること、またその際の摩擦熱により、研磨パッドは約40°C になっていると言われていることから、これらの条件に準じている。ただし、引っ張り試験での測定に関しては、本発明者らの検討により、圧縮試験での測定値と引っ張り試験での測定値が、ほぼ同じであることを見出しており、より簡便な引っ張り試験での測定を採用している。

前記研磨パッドにおいて、樹脂発泡体又は樹脂層が、ポリウレタン樹脂発泡体であることが好ましい。

ポリウレタン樹脂は必要な硬度に加えて可とう性をも有するため、耐摩耗性に優れた材料であり、研磨パッドの素材として最適である。また、原料組成を種々変えることにより、所望の物性を有したポリマーが得られることも、ポリウレタン樹脂の大きな特徴であり、研磨パッドの形成材料に適している。しかも、ポリウレタン微発泡体は、均一な微細気泡を有しており同一密度のものよりも高硬度を有する。かかるポリウレタン微発泡体の微細発泡構造により高弾性率化しながら、研磨パッドとして用いる際の供給したスラリーを保持する気泡を確保している。微細発泡構造は、微発泡部分の穴に、スラリー中の砥粒を保持し、研磨速度を安定化するのに非常に有効であり、そのため、微細気泡により、研磨速度が十分に大きくなり、また安定化する。ポリウレタン微発泡体が有する微細気泡は、

気泡径（セル径）が平均 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらには $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものである。一般的には $30\sim40\text{ }\mu\text{m}$ のものが好ましい。前記樹脂発泡体は独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体であることが特に好ましい。

前記研磨パッドにおいて、ポリウレタン樹脂発泡体の密度が $0.67\sim0.90\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

ポリウレタン樹脂発泡体の密度が小さくなると、十分な貯蔵弾性率に到達し難い傾向があるためポリウレタン樹脂発泡体の密度は $0.67\text{ g/cm}^3$ 以上、さらには $0.68\text{ g/cm}^3$ 以上であるのが好ましい。一方、ポリウレタン樹脂発泡体の密度が大きくなると研磨層表面の微細気泡の数が不十分となり易く研磨速度の観点から好ましくない場合があることから、ポリウレタン組成物の密度は $0.90\text{ g/cm}^3$ 以下、さらには $0.88\text{ g/cm}^3$ 以下であるのが好ましい。

前記研磨パッドにおいては、研磨層の硬さが、D型ゴム硬度計にて45以上65未満であることが好ましい。また、研磨層の圧縮率が、0.5%以上5%以下であることが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、ポリウレタン樹脂発泡体は、0.05wt%から5wt%のシリコーン系界面活性剤を含有することが好ましい。

ポリウレタン樹脂発泡体の製造にあたり、ポリウレタン原料に予めシリコン系界面活性剤を混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに有利であり、ポリウレタンの物性を損なうことなく、気泡が均一なポリウレタン樹脂発泡体が安定して得られる。

独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体の研磨パッドにおいては、シリコン系界面活性剤量が0.05wt%より少ないと、安定した独立気泡タイプの発泡体を得ることが困難である。また、5wt%より多い場合、該界面活性剤を添加することにより研磨パッドの強度が低下し、研磨において平坦化特性が悪化する。

本発明においては、前記シリコーン系界面活性剤が、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であることが好ましい。

また、本発明の研磨パッドにおいては、研磨層の硬さが、D型ゴム硬度計にて

4.5以上6.5未満であることが好ましい。

また、本発明の研磨パッドにおいては、研磨層の圧縮率が、0.5%以上5%以下であることが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、クッション層が研磨対象物に接触する前記研磨層に積層された少なくとも2層の構成となっており、前記クッション層は前記研磨層よりも柔らかいものであることが好ましい。前記クッション層が、ウレタン含浸ポリエステル不織布、ポリウレタン発泡体、又はポリエチレン発泡体から選択されるものであることが好ましい。

また、別の本発明は、前記研磨パッドを回転させつつ半導体ウェハに当接させ、研磨層と半導体ウェハの間に研磨剤を供給しつつ研磨する半導体ウェハの研磨方法、に関する。

上記の研磨方法により、半導体ウェハないし半導体ウェハ上に微細なパターンが形成されたデバイスの該パターンの微小な凹凸を、高い研磨レートにて平坦化することができる。

前記半導体ウェハの研磨方法において、研磨層は、シリコーン系界面活性剤を0.05wt%～5wt%含有するポリウレタン樹脂発泡体であることが好ましい。

また、別の本発明は、イソシアネート基含有化合物を含む第1成分もしくは活性水素基含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して0.05～5wt%添加し、さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させるポリウレタン樹脂発泡体を製造する工程を含むことを特徴とする研磨パッドの製造方法、に関する。

また、本発明者らは、発泡ポリウレタンの原料であるイソシアネート基含有化合物としてイソシアネート基末端プレポリマーを使用した場合、該イソシアネート基末端プレポリマー中のイソシアネートモノマーの含有率を所定値以下に抑制することにより、研磨時の耐磨耗性が良好であり、研磨特性に優れた研磨パッドが得られることを見出し、別の本発明を完成した。

即ち、別の本発明は、発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法であって、イソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加し、非反応性気体の存在下に攪拌して気泡分散液とする攪拌工程、前記気泡分散液に鎖延長剤を添加して混合し、発泡反応液とする混合工程、前記発泡反応液を反応硬化させる硬化工程を有し、前記イソシアネート末端プレポリマーのイソシアネートモノマー含有率が20重量%以下であることを特徴とする。

イソシアネートモノマー含有率が20重量%以下のプレポリマーを使用すると研磨特性が改善される理由は明らかではないが、イソシアネートモノマーの含有率が20%を超えると、鎖延長剤とイソシアネートモノマーの反応が先に進行し、ポリウレタンの高分子量化が十分に起こらないことも1原因であると推定される。

得られる発泡ポリウレタンは、水溶性樹脂の微粒子ないし中空微粒子、あるいはポリスチレン発泡ビーズ等の研磨面に凹部を形成するための材料を添加することなく微細気泡が形成されたものであり、該微細気泡の存在により研磨操作時にパッド表面にスラリー中の砥粒を保持することができるため、満足のできる研磨速度が得られる。発泡ポリウレタンが有する微細気泡は、気泡径（セル径）が平均70μm以下であり、好ましくは50μm以下、さらには40μm以下である。一般的には、30～40μmであることが好ましい。

上述の発明において、前記イソシアネート末端プレポリマーは、イソシアネート成分として脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートの少なくとも1種（第1イソシアネート成分）と芳香族ジイソシアネート（第2イソシアネート成分）を使用したものであり、前記イソシアネートモノマー中の比が前記第1イソシアネート成分／第2イソシアネート成分=0.5～3.2（重量比）であることが好ましい。

イソシアネート末端プレポリマーを構成するジイソシアネート成分として比較的反応の遅い脂肪族ジイソシアネートないし脂環族ジイソシアネートと芳香族ジイソシアネートとを併用することにより、研磨特性が良好であり、しかも鎖延長剤と混合したときの硬化時間が適切で製造が容易な発泡ポリウレタンとなる。

前記第1イソシアネート成分が4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシア

ネットであり、前記第2イソシアネート成分がトルエンジイソシアネートであることが好ましい。

かかるイソシアネート成分の使用により、発泡ポリウレタンを構成する樹脂の物理特性が優れ、特に研磨特性が良好な発泡ポリウレタンが得られる。

またイソシアネート末端プレポリマー中のイソシアネートモノマーにおける第1イソシアネート成分／第2イソシアネート成分重量比が0.5未満の場合には硬化時間が短く、安定した発泡ポリウレタンないし研磨パッドの成形が行えない。一方、第1イソシアネート成分／第2イソシアネート成分重量比が3.2を超えるとイソシアネート末端プレポリマーと鎖延長剤を反応硬化させる硬化工程完了までに時間がかかり、コストアップにつながり、好ましいものではない。

前記発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法においては、前記攪拌工程におけるシリコン系界面活性剤の添加量がポリウレタン中0.05～5重量%であることが好ましい。

発泡ポリウレタンの製造にあたり、ポリウレタン原料に予めシリコン系界面活性剤を混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに有利であり、ポリウレタンの物性を損なうことなく、気泡が均一なポリウレタン発泡体が安定して得られる。

前記シリコン系界面活性剤の添加量が0.05重量%未満では、気泡の微細な発泡体が得られない場合がある。一方、添加量が5重量%を超えるとポリウレタン発泡体中のセル（気泡）数が多くなり、高硬度のポリウレタン微細気泡発泡体を得にくい。またシリコン系界面活性剤のポリウレタンの可塑化と推定される作用により、研磨パッドの強度が低下し、研磨特性が低下する。

上述の研磨パッドの製造方法においては、前記研磨パッドに、さらに柔軟性多孔質シートを積層する積層工程を有することが好ましい。

柔軟性多孔質シートをクッション層として設けることにより、より平坦化特性に優れた研磨パッドが得られる。

また、別の本発明は、有機ポリイソシアネート、ポリオール及び硬化剤からなるポリウレタンを主な構成素材としてなる研磨パッドであって、前記硬化剤の主成分が4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)であり、且つ、前記ポリ

オールが、数平均分子量が500～1600であり、且つ、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.9未満であるポリテトラメチレングリコールを含んでなることを特徴とする研磨パッド、に関する。

また、本発明の別の研磨パッドは、高分子材料をマトリックス材料とする研磨層を含有する研磨パッドにおいて、高分子材料の膨潤度が、20°CのpH11の水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬したとき、2～15%であることを特徴とする。

上記本発明では、研磨パッドの研磨層を形成するマトリックス材料として、湿潤時に膨潤してその表面が軟らかくなる特定膨潤度の高分子材料を用いている。かかる特定膨潤度の高分子材料を用いた研磨パッドは高圧ガス内包の中空微小球体を分散したものに比してプラナリティーがよく、また、研磨工程においては、溶媒及び砥粒を含む水系スラリーの存在下に、研磨層表面が膨潤することにより柔軟化され、表面硬度が低下するためスクラッチの問題もない。以上の効果により、上記本発明の研磨パッドによればプラナリティー向上とスクラッチ低減の両立が可能となる。

前記高分子材料の膨潤度は、研磨層を形成するマトリックス材料である高分子材料が、研磨工程における水系スラリー存在下での膨潤程度を指標するために見積もった値である。具体的には、高分子材料を適当なサンプル片として切り出し、20°CのpH11の水酸化カリウム水溶液に24時間浸漬して、下記式により求めた値である。

$$\text{膨潤度} (\%) = [ \{ (24\text{時間後重量}) - (\text{元の重量}) \} / (\text{元の重量}) ] \times 100$$

前記膨潤度は、2～15%である。膨潤度が小さくなると、研磨工程での、研磨層の柔軟化が不十分であり、スクラッチ低減への寄与が小さいことから、前記膨潤度は2%以上、さらには2.5%以上、特に3%以上であるのが好ましい。一方、膨潤度が大きくなると、研磨工程での、研磨層の柔軟化が大きくなりすぎ、研磨パッド全体が軟らかくなり、プラナリティーの向上が不十分となってしまうおそれがあることから前記膨潤度は15%以下、さらには10%以下、特に8%以下が好ましい。

なお、前記膨潤度の高分子材料により形成される研磨層表面の硬度（ショアD硬度）は、通常の状態では、プラナリティーの点からは、52～75程度、さらには55～70であるのが好ましい。研磨工程での、研磨層表面の硬度低下は膨潤度により推定できるものであるが、その程度は、前記膨潤度の測定条件（20°CのpH1.1の水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬したとき）において、研磨層表面の硬度が膨潤前に比べて4～10程度、さらには5～8低下するものが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となる高分子材料がポリウレタンであり、ポリウレタンの構成成分であるポリオール化合物として、水溶性高分子ポリオールを含有することが好ましい。

研磨パッド（研磨層）の研磨特性の一つであるプラナリティーを向上させるためには、研磨層全体を硬くする必要がある。これは、研磨層を形成する高分子材料として、硬い材料、すなわち高弾性率の材料を選択することで対応が可能である。高分子材料の中でも、ポリウレタンは、原料組成を種々変えることにより、所望の物性が得られることが大きな特徴であり、プラナリティーが向上する研磨パッドに最適な高弾性率の材料を選択することが容易である。また、ポリウレタンは耐摩耗性に優れた材料であり、研磨層の素材として最適である。また、高分子材料となるポリウレタンの前記膨潤度は、ポリウレタンに親水性化合物を構成成分として用いることにより調整できるが、ポリオール化合物として、水溶性高分子ポリオールを用いることにより調整するのが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となるポリウレタンが、微細気泡を有する発泡ポリウレタンであることが好ましい。

ポリウレタンが、微細気泡を取り込んだ発泡ポリウレタンであることにより、研磨操作時にパッド表面にスラリー中の砥粒を十分に保持することができるため、満足のできる研磨速度が得られる。発泡ポリウレタンは、均一な微細気泡をしており同一密度のものよりも高硬度を有する。かかる発泡ポリウレタンの微細発泡構造によりポリウレタンを高弾性率化しながら、研磨パッドとして用いる際の供給したスラリーを保持して研磨速度を確保できる。微細発泡構造は、微発泡部分の穴に、スラリー中の砥粒を保持し、研磨速度を安定化するのに非常に有効

であり、そのため、微細気泡により、研磨速度が十分に大きくなり、また安定化する。発泡ポリウレタンが有する微細気泡は、気泡の径が平均 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらには $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものである。一般的には $30\sim40\text{ }\mu\text{m}$ のものが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となる発泡ポリウレタンの密度が、 $0.67\sim0.90\text{ g/cm}^3$  であることが好ましい。

研磨層のマトリックス材料であるポリウレタンを微発泡ポリウレタンとする場合、その密度が小さくなるとプラナリティーが十分でなくなる傾向があるため、微発泡ポリウレタンの密度は $0.67\text{ g/cm}^3$  以上、さらには $0.68\text{ g/cm}^3$  以上であるのが好ましい。一方、微発泡ポリウレタンの密度が大きくなると研磨層表面の微細気泡の数が少なくなり易く研磨速度の観点から好ましくない場合があることから、微発泡ポリウレタンの密度は $0.90\text{ g/cm}^3$  以下、さらには $0.88\text{ g/cm}^3$  以下であるのが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となる発泡ポリウレタンが、シリコン系界面活性剤を含むことが好ましい。

発泡ポリウレタン体の製造にあたりポリウレタン原料に予めシリコン系界面活性剤を混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに有利であり、ポリウレタンの物理特性を損なうことなく、気泡が微細で均一性な発泡ポリウレタンが安定して得られる。

前記研磨パッドにおいて、研磨層の $40^\circ\text{C}$ での貯蔵弾性率が $270\text{ MPa}$ 以上であることが好ましい。

研磨層は、前記高分子材料をマトリックス材料としてなるが、前記貯蔵弾性率が $270\text{ MPa}$ 以上の高弾性率とすることで、十分なプラナリティーが得られる。かかる高弾性率の高分子材料を用いた研磨パッドは、デバイス化ウェハ研磨の平坦化に有用であり、また高弾性率の研磨パッドが要求されているガラス研磨用途においても有用である。また、かかる研磨パッドは安定かつ高い研磨効率で研磨作業を行うことが可能である。前記貯蔵弾性率は、 $280\text{ MPa}$ 以上、さらには $300\text{ MPa}$ 以上であるのが好ましい。

また、本発明は、イソシアネート基含有化合物を含む第1成分もしくは活性水

素基含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して0.1～5重量%添加し、さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させる微発泡ポリウレタンを製造する工程を含む前記研磨パッドの製造方法、に関する。

また、本発明の別の研磨パッドは、高分子材料をマトリックス材料とする研磨層を含有する研磨パッドにおいて、水に対する該高分子材料の接触角が70～95°であることを特徴とする。

上記本発明では、研磨パッドの研磨層を形成するマトリックス材料として、適度な濡れ性を有する高分子材料を用いている。このような適度な濡れ性を有する高分子材料を用いた研磨層を有する研磨パッドは、研磨パッドの研磨層を製造する工程に加えて親水化処理工程を行うことなく、従って製造工程が簡略であり、しかも研磨スラリーとの馴染みもよく、研磨対象物を均一に研磨し、スクラッチも少なく、満足できる研磨速度を維持することが可能となる。

ここで、高分子材料の濡れ性は、水に対する高分子材料自体の接触角を用いて評価したものである。接触角は高分子材料表面の状態により大きく左右されるため、次のような条件で測定される。

高分子材料をヒートプレス機により、約100μmの厚みのフィルムに成形する。温度とプレス圧は高分子材料により適宜設定する。例えばポリウレタンの場合、215°Cで5MPa程度である。得られたフィルムの水に対する接触角を、接触角計CA-X（協和界面科学株式会社製）を用いて、液滴法により測定する。

通常、研磨パッド表面は微視的に見て、平坦ではない。例えば、スラリー中の砥粒の保持性を上げるため、高分子材料を発泡させていたり、スラリーの均一分散、研磨層等の排出のため、溝加工されてたり、また、より砥粒の保持性を上げて研磨速度を上げるため、ドレッシングを行ったりする。接触角は、これら微視的な表面形状にも大きく依存する。つまり、表面形状により接触角の値が異なり、形状によっては測定できない場合もある。従って、上記したような平坦なフ

イルム面での接触角の測定を行う。

前記接触角は、 $70^{\circ}$ ～ $95^{\circ}$  の範囲である。 $70^{\circ}$  未満の場合には、得られる研磨パッドは、表面形状にもよるが、研磨スラリーに対する濡れ性が大きくなりすぎ、研磨スラリー中の溶液が研磨パッド内部に吸収され、研磨パッドが膨潤して、研磨速度の安定性が悪くなることがある。

接触角が $95^{\circ}$  を越える場合には、得られる研磨パッドは、表面形状にもよるが、研磨スラリーが研磨パッド上に十分にのらず、研磨速度が小さくなってしまう。また、研磨スラリーが研磨パッド上にのったとしても、研磨スラリーの付着量が不均一で、研磨対象物を均一に研磨することができなくなってしまう。さらに、研磨パッド上に乾燥部分が生じて、ここに少量の研磨スラリーが付着した場合、溶液のみが蒸発等により除かれ、研磨砥粒が凝集する結果となり、スクラッチの原因となることもある。

前記接触角は、 $75^{\circ}$ ～ $93^{\circ}$  の範囲であることがより好ましく、 $79^{\circ}$ ～ $91^{\circ}$  の範囲であることがさらに望ましい。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となる高分子材料がポリウレタンであり、ポリウレタンの構成成分であるポリオール成分が主としてエーテル系ポリオールであり、さらに該エーテル系ポリオールの一部がエーテル系水溶性グリコールであることが好ましい。

研磨パッドを構成する研磨層の特性としては、プラナリティーを向上させるためには、硬い（高弾性率）方がよく、スクラッチを低減させるためには、軟らかい（低弾性率）方がよい。つまり、プラナリティー向上、スクラッチ低減を両立するためには、最適な硬さを有する研磨層を採用する必要がある。高分子材料の中でも、ポリウレタンは、原料組成を種々変えることにより、所望の物性が得られることが大きな特徴であり、最適な硬さの材料を選択することが容易である。また、ポリウレタンは耐磨耗性、特に耐スラリー磨耗に優れた材料であり、研磨層の素材として最適である。

一般的なポリウレタンの濡れ性は大きくなく、水に対する接触角は大きい。特にポリエーテル系ポリウレタンの濡れ性は、ポリエステル系ポリウレタンに比べて小さい。しかし、ポリエステル系ポリウレタンは、スラリー中の水溶液（塩基

性水溶液の場合が多い)により、加水分解され、ポリマー物性が低下し、研磨特性が低下する結果となる。そのため、研磨層の高分子材料となるポリウレタンは、ポリエーテル系ポリウレタンであることが望ましい。ポリウレタン構成成分にエーテル系水溶性グリコールを含有させることにより、ポリエーテル系ポリウレタンの水に対する濡れ性を最適な接触角である70~95°に調整することができる。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となるポリウレタンが微細気泡を有する発泡ポリウレタンであることが好ましい。

ポリウレタンが微細気泡を取り込んだ発泡ポリウレタンであることにより、スラリーに対する濡れ性が最適であるだけでなく、研磨操作時にパッド表面にスラリー中の砥粒を保持することができるため、満足のできる研磨速度が得られる。発泡ポリウレタンが有する微細気泡は、気泡径(セル径)が平均70μm以下のもの、好ましくは50μm以下、さらには40μm以下のものである。一般的には、30~40μmのものが好ましい。

前記研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となる発泡ポリウレタンが、シリコン系界面活性剤を含むことが好ましい。

また、本発明は、微細気泡を有する発泡ポリウレタンからなる研磨層を有する研磨パッドの製造方法であって、

前記発泡ポリウレタンは接触角が70~95°であり、以下の工程を有することを特徴とする研磨パッドの製造方法、に関する。

- (1) イソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加し、非反応性気体の存在下に攪拌して気泡分散液とする攪拌工程
- (2) 前記気泡分散液に鎖延長剤を添加して混合し、発泡反応液とする混合工程
- (3) 前記発泡反応液を反応硬化させる硬化工程

前記研磨パッドの製造方法が、研磨層にさらに柔軟性多孔質シートを積層する積層工程を含むことが好ましい。

また、本発明の別の研磨パッドは、少なくとも研磨層とクッション層とを有し、前記クッション層は、水に対する膨潤率が40%以下であることを特徴とする。

研磨パッドのクッション層を、水に対する膨潤率が40%以下とすることにより、硬度の低下、圧縮特性の変化が小さく、従って研磨パッドの全体の特性の変化が小さく、均一性・研磨レート等の研磨特性の経時的変化によるウエハーの歩留まりを低下させることのない研磨パッドを得ることができる。また安定した高い研磨速度を有し、寿命の長い研磨パッドを得ることができる。

前記膨潤率とは、クッション層として用いる素材を、ある所定時間・所定温度にて蒸留水に浸漬し、浸漬前後の重量から、下記式にて算出したものである。

$$\text{膨潤率} (\%) = [( \text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量} ) / \text{浸漬前の重量}] \times 100$$

前記クッション層は、独立気泡タイプの樹脂発泡体であってもよく、また非発泡樹脂であってもよい。

前記研磨パッドは、半導体ウエハー又は精密機器用ガラス基板を研磨するものであることが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、半導体研磨装置を示した概略図である。

第2図は、研磨パッドの構成を例示した概略図である。

第3図は、動摩擦係数の測定方法を示した概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### < [I] 研磨パッド>

本発明の研磨パッドにおいて、研磨層の形成材料は特に限定されず、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル系樹脂などを挙げることができる。これらに中でも、前述したように耐摩耗性が優れていること、及び原料組成を種々変えることができ、研磨層を容易に構成しうることなどの理由からポリウレタン樹脂が望ましい。

以下、研磨層の形成材料としてポリウレタン樹脂について説明する。ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネート、ポリオール化合物、及び鎖延長剤からなるものであり、特にイソシアネート末端ウレタンプレポリマーと鎖延長剤としての有機ジアミン化合物を発泡状態にて反応硬化させて得られる発泡重合体が好ましい。

かかるイソシアネート末端ウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネートとポリウレタンの技術分野において公知のポリオール化合物とをイソシアネート基過剰にて反応させて得られる。

ポリイソシアネートとしては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に限定なく使用できる。ポリイソシアネートとしては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート類等が挙げられる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

ポリイソシアネートとしては、上記ジイソシアネート化合物の他に、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能のイソシアネート化合物としては、デスマジュールーN（バイエル社製）や商品名デュラネット（旭化成工業社製）として一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。

上記のジイソシアネートの中でも、上述のように4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水素添加MD I = HMD I）とトルエンジイソシアネートを併用することが好ましい。トルエンジイソシアネートは、2, 4-トルエンジイソシアネート／2, 6-トルエンジイソシアネート=100／0～60／40（モル比）であることが発泡ポリウレタンの特性上好ましい。

また、ポリオール化合物としては、例えばヒドロキシ末端ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテル、ポリエーテルカーボ

ネット、ポリエステルアミド等のポリウレタンの技術分野において、ポリオールとして公知の化合物が挙げられるが、これらのうち耐加水分解性の良好なポリエーテル及びポリカーボネートが好ましく、価格面と溶融粘度面の観点からはポリエーテルが特に好ましい。なお、ポリウレタン樹脂の耐アルカリ性を考慮すると、ポリオール化合物としては、エーテル系ポリオール又はポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。

なお、これらポリオールの数平均分子量は、特に限定されるものではないが、得られるポリウレタン発泡体の弹性特性等の観点から、500から5000までであることが望ましく、500～3000であることがより好ましい。

ポリオールの数平均分子量が500未満であると、これを用いて得られるポリウレタン発泡体は十分な弹性特性を有さず、脆いポリマーとなり易く、このポリウレタン発泡体をマトリックスとする研磨パッドが硬くなりすぎ、研磨対象である加工物の研磨面のスクラッチの原因となる場合がある。また磨耗しやすくなるため、研磨パッドの寿命の観点からも好ましくない。

一方、数平均分子量が5000を超えると、これを用いて得られるポリウレタン発泡体をマトリックスとする研磨パッドが軟らかくなり、十分に満足のいくプログラナリティーが得られない場合がある。

ポリエーテルポリオールとしては、反応性水素原子を有する出発化合物と、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、酸化スチレン、テトラヒドロフラン、エピクロルヒドリンの様な酸化アルキレンの少なくとも1種との反応生成物が挙げられる。反応性水素原子を有する出発化合物としては、水、ビスフェノールA並びにポリエステルポリオールを製造する際に使用する以下に記載する二価アルコールが挙げられる。

また、ポリエーテルポリオールとしては、ポリテトラメチレングリコール（PTMG）、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリエチレングリコール（PEG）等が挙げられる。耐アルカリ性に優れた材料としては、特にポリテトラメチレングリコールが好ましい。

ヒドロキシ基を有するポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1,3-ブチジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジ

エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及び／又はポリテトラメチレングリコールの様なジオールとホスゲン、ジアリルカーボネート（例えばジフェニルカーボネート）もしくは環式カーボネート（例えばプロピレンカーボネート）との反応生成物が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクトンポリオール等が例示される。

また、ポリエステルポリオールとしては、二価アルコールと二塩基性カルボン酸との反応生成物が挙げられるが、耐加水分解性向上の為には、エステル結合間距離が長い方が好ましく、いずれも長鎖成分の組み合わせが望ましい。

ポリエステルポリオールを構成する二価アルコールとしては、特に限定されるものではないが、例えばエチレングリコール、1, 3-及び1, 2-プロピレングリコール、1, 4-及び1, 3-及び2, 3-ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス-（ヒドロキシメチル）-シクロヘキサン、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオールを構成する二塩基性カルボン酸としては、脂肪族、脂環族、芳香族及び／又は複素環式の二塩基性カルボン酸が特に限定なく使用可能であるが、生成する末端NCOプレポリマーを液状又は低溶融粘度とする必要上から、脂肪族や脂環族の二塩基性カルボン酸の使用が好ましく、芳香族系を適用する場合は脂肪族や脂環族のカルボン酸と併用することが好ましい。

上記の好適な二塩基性カルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、o-シクロヘキサンジカルボン酸、m-シクロヘキサンジカルボン酸、p-シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー脂肪酸、オレイン酸等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトンの様なラクトンの開環

重合体、又は $\epsilon$ -ヒドロキシカプロン酸の様なヒドロキシカルボン酸の縮合重合体であるポリエステルも使用することができる。

ポリエステルポリカーボネートポリオールとしては、ポリカプロラクトンポリオール等のポリエステルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応生成物、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いでえられた反応混合物を有機ジカルボン酸との反応生成物などが、耐アルカリ性に優れた材料として例示される。

イソシアネート末端ウレタンプレポリマーにおいては、ポリオール化合物に加えて低分子ポリオールを使用してもよい。低分子ポリオールとしては、前述のポリエステルポリオールを製造するのに用いられる二価アルコールが挙げられるが、ジエチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサメチレングリコールのいずれか1種又はこれらの混合物を用いることが好ましい。1, 6-ヘキサメチレングリコールよりも長鎖の二価アルコールを用いると、注型成形時の反応性や、最終的に得られるポリウレタン研磨材成形物の硬度が適切なものが得られる場合がある。

研磨層を構成する微細気泡を有する発泡ポリウレタンの製造において、上記のポリオールは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。必要に応じて3官能以上の成分を併用してもよい。

上述のポリオール化合物、低分子ポリオールとしては、2官能の成分を主として使用するが、3官能以上の多官能成分を併用することは、得られる研磨パッドの熱寸法変化率を安定的に3%以下にすることができるので好ましい態様である。

イソシアネート成分は、注型成形時に必要とされるポットライフに応じて適宜に選定されると共に、生成する末端NCOプレポリマーを低溶融粘度とすることが必要である為、単独又は2種以上の混合物で適用される。

本発明においてイソシアネート末端プレポリマーの鎖延長剤として使用される有機ジアミン化合物としては、公知の鎖延長剤は特に限定なく使用可能である。鎖延長剤は、少なくとも2個以上の活性水素基を有する有機化合物であり、活性水素基としては、水酸基、第1級もしくは第2級アミノ基、チオール基(SH)

等が例示できる。具体的には、4, 4' -メチレンビス(o-クロロアニリン)(MOCA)、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4' -メチレンビス(2, 3-ジクロロアニリン)、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジエチル-5, 5' -ジメチルジフェニルメタン等に例示されるポリアミン類、あるいは、上述した低分子ポリオールを挙げることができる。これらは1種で用いても、2種以上を混合しても差し支えない。

ポリイソシアネート、ポリオール化合物、鎖延長剤の比は、各々の分子量や研磨パッドの所望物性などにより種々変え得る。所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためにには、ポリオール化合物と鎖延長剤の合計活性水素基(水酸基+アミノ基)数に対するポリイソシアネートのイソシアネート基数は、0. 95～1. 15の範囲が望ましく、好ましくは、0. 99～1. 10であることがより望ましい。

また、ポリオール化合物と低分子ポリオールの比は、これらから製造されるポリウレタン樹脂に要求される特性により適宜設定される。

ここで、請求項23に記載の研磨パッドにおいては、ポリオールとして、耐加水分解性、弾性特性、耐摩耗性等の観点より、ポリテトラメチレングリコールを含んでいることが必要である。なお、このポリテトラメチレングリコールは、数平均分子量が500から1600までで、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が1. 9未満であることを満たす必要がある。

この数平均分子量は、JIS K 1557に準じて測定した水酸基価から求めた値である。また、分子量分布は、次の測定条件により測定した値である。

- ・ GPC装置：LC-10A(島津製作所製)
- ・ 試料作製：試料約4mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解
- ・ カラム：MIX-E 2本(P.L社製)

- ・カラム温度：40°C
- ・移動相：テトラヒドロフラン
- ・流速：0.7 ml/分
- ・注入量：60 μl
- ・検出器：RI (37°C)
- ・分子量分布：標準PPG（ポリプロピレンポリオール）換算

このテトラメチレングリコールの数平均分子量が500未満であると、これを用いて得られるポリウレタンは十分な弾性特性を有さず、脆いポリマーとなり、このポリウレタンから製造される研磨パッドは硬くなりすぎ、研磨対象である加工物の研磨面のスクラッチの原因となり、好ましくない。また、摩耗しやすくなるため、パッド寿命の観点からも好ましくない。

数平均分子量が1600を超えると、これを用いて得られるポリウレタンから製造される研磨パッドは、軟らかくなり、十分に満足のいく平坦化加工ができないため好ましくない。

また、ポリテトラメチレングリコールの分子量分布が1.9以上となると、これから得られるポリウレタンの硬度（弾性率）の温度依存性が大きくなり、このポリウレタンから製造される研磨パッドは、温度による硬度（弾性率）の差が大きくなる。上述したように、研磨パッドと加工物との間に摩擦熱が発生することで、研磨時に研磨パッドの温度は変化している。従って、研磨特性に差が生じることになり、好ましくない。

ポリオールとして、ポリテトラメチレングリコール以外に、研磨パッドの特性を損なわない範囲で、前記ポリオール化合物、低分子ポリオールを併用しても構わない。

また、請求項23に記載の研磨パッドにおいては、得られるポリウレタン、及びそれから製造される研磨パッドの機械特性、耐摩耗性等の観点から、硬化剤として4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)を主成分としてなることが必要である。ただし、硬化剤として、研磨パッドの特性を損なわない範囲で、4,4'-メチレンビス(4-クロロアニリン)以外に、2,6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンビス(2,3-ジクロロアニリン)等

のポリアミン類、又は前記低分子ポリオールを併用しても構わない。

なお、請求項23に記載の研磨パッドの形態としては、特許第3013105に見られるような加圧ガスを内包した高分子微小エレメントが含浸されたポリウレタンマトリックスからなるものであっても構わないし、特開平11-322878に見られるようなポリスチレン系ビーズを分散させた微発泡ポリウレタンからなるものでも構わない。また、特開2000-178374に見られるような微細気泡ポリウレタン発泡体からなるものでも構わない。

前記本発明のポリウレタン樹脂は、溶融法、溶液法など公知のウレタン化技術を応用して製造することができるが、コスト、作業環境などを考慮した場合、溶融法で製造することが好ましい。

ポリウレタンの製造は、プレポリマー法、ワンショット法のどちらでも可能であるが、事前にポリイソシアネートとポリオール化合物からイソシアネート末端プレポリマーを合成しておく、これに鎖延長剤を反応させるプレポリマー法が、得られるポリウレタンの物理的特性が優れており好適である。

なお、ポリイソシアネートとポリオール化合物から製造されるイソシアネート末端プレポリマーが市販されているが、本発明に適合するものであれば、それらを用いて、プレポリマー法により本発明で使用するポリウレタンを重合することも可能である。イソシアネート末端プレポリマーは、分子量が800～5000程度のものが加工性、物理的特性等が優れており好適である。

またイソシアネート末端プレポリマーは2種以上を混合して使用してもよく、特に脂肪族ないし脂環族のジイソシアネートと芳香族ジイソシアネートとを使用した発泡ポリウレタンの製造においては、脂肪族ないし脂環族のジイソシアネートを使用したプレポリマーと芳香族ジイソシアネートを使用したプレポリマーを混合することは好ましい態様である。

イソシアネートモノマーの残存率を調整する方法としては、例えば、イソシアネートモノマーの残存率の小さなプレポリマーを製造してイソシアネートモノマーを該プレポリマーに添加してもよく、イソシアネートモノマーの残存率の大きなプレポリマーから蒸留、減圧等によりイソシアネートモノマーを除去してもよい。

前記ポリウレタンの製造は、イソシアネート基含有化合物を含む第1成分及び活性水素基含有化合物を含む第2成分を混合して硬化させるものである。プレポリマー法では、イソシアネート末端プレポリマーがイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤が活性水素基含有化合物となる。ワンショット法では、ポリイソシアネートがイソシアネート基含有化合物となり、鎖延長剤及びポリオール化合物が活性水素基含有化合物となる。

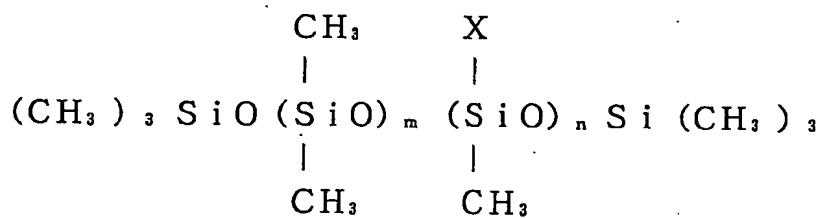
上述のポリウレタン樹脂の製造方法としては、中空ビーズを添加させる方法、機械的発泡法により発泡体とする方法などが挙げられるが、これらには限定されない。双方を併用してもよいが、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であって活性水素基を有しないシリコン系界面活性剤を使用した機械的発泡法がより好ましい。

ポリウレタンの製造では、前記ポリウレタン原料（イソシアネート基含有化合物を含む第1成分及び、活性水素基含有化合物を含む第2成分）を混合、攪拌する前に、または混合、攪拌する際にポリウレタン原料中に、非反応性気体により気泡を取り込んだ後、硬化・発泡させ、発泡状態（好ましくは微細気泡を有する発泡状態）のポリウレタン樹脂発泡体ブロックを作製する手法を採用することができる。

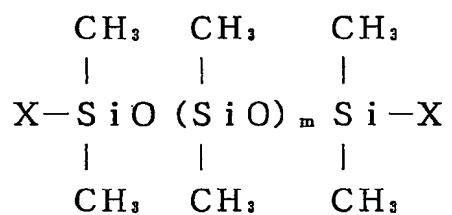
その際に、ポリウレタン原料（イソシアネート基含有化合物を含む第1成分及び／または、活性水素基含有化合物を含む第2成分）にシリコン系界面活性剤を添加しておき、前記シリコン系界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して、微細気泡として分散させた後、または分散させながら、これに残りの成分を混合するのが好ましい。シリコン系界面活性剤をポリウレタン原料に予め混合しておくことは、微細気泡を安定的に作るのに非常に有効な手段である。

本発明に使用するシリコン系界面活性剤は、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体の界面活性剤の使用が好ましい。具体的には下記化学式化1～化6にて表わされる化合物が例示できる。

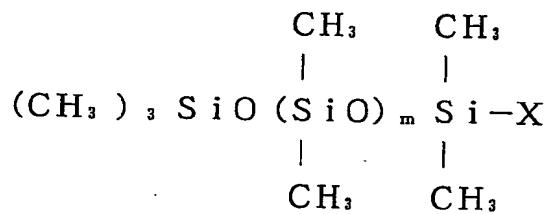
(化1)



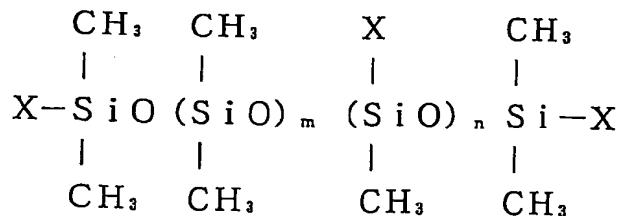
(化2)



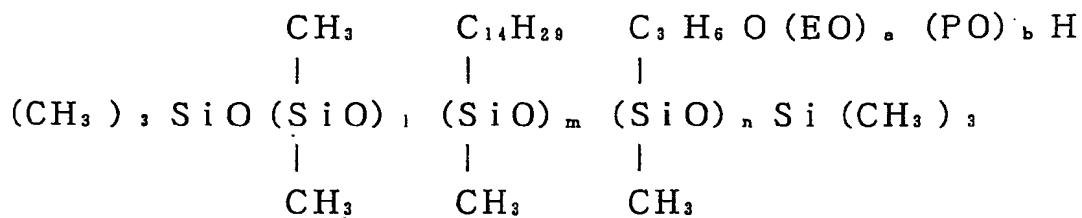
(化3)



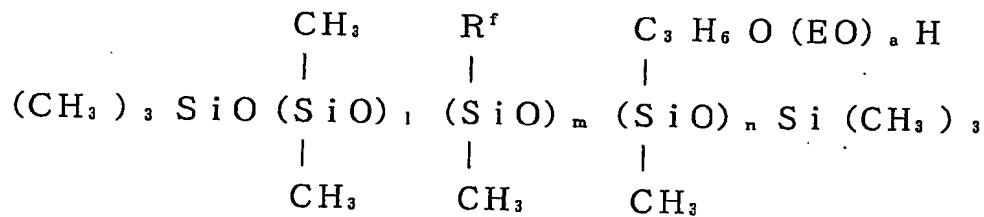
(化4)



(化5)



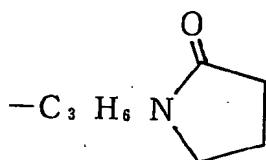
(化6)



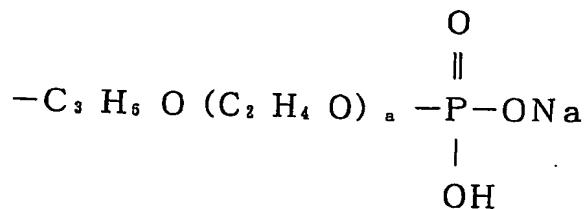
$$(\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}_y\text{F}_{2y+1})$$

化学式化1～化4における置換基Xとしては、下記の置換基が例示される。

(化7)



(化8)



(化9)



(化10)



(化11)



(化12)



(化13)



上記に例示の置換基のなかで、水酸基を有しない置換基が好ましい。ポリエーテルとしては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ないしはそれらの共重合体などが例示できる。なおこれらの界面活性剤は一例であり、特に限定されるものではない。

シリコーン系界面活性剤としては、SH-192, SH-193(東レダウコーニングシリコン社)、L-5340(日本ユニカ一社)等が好適な市販品として例示される。

本発明において、界面活性剤を含んだ状態での研磨パッド研磨層の硬さが、D型ゴム硬度計にて、45以上65未満であることが好ましい。D硬度が45未満の場合、平坦化特性が悪化し、また、65以上の場合は平坦化特性は良好であるが、半導体ウエハの研磨の均一性が悪化してしまう。

本発明において、界面活性剤を含んだ状態での研磨パッドクッション層の硬さが、D型ゴム硬度計にて1以上40未満であることが好ましい。2以上35未満であればより好ましく、5以上30未満であれば特に好ましい。1未満では面内均一性が悪化し、40以上では平坦化特性が悪化する。

また、本発明においては、研磨パッドの研磨層の圧縮率が0.5%以上5%以下であることが好ましい。該範囲に圧縮率が有ることにより、均一性が優れた研磨パッドを得ることが出来る。圧縮率は、次式で表される。

$$\text{圧縮率 (\%)} = (T_1 - T_2) / T_1 \times 100$$

ここで、T<sub>1</sub> は研磨層を無負荷状態から 30 kPa (300 g/cm<sup>2</sup>) の応力の負荷を 60 秒保持したときのシートの厚みを表し、T<sub>2</sub> は T<sub>1</sub> の状態から 180 kPa の応力の負荷を 60 秒保持したときのシートの厚みを示す。

本発明では研磨パッドに研磨層として使用されるポリウレタン発泡体が独立気泡タイプの場合、その密度が 0.6 以上 1.1 以下であることが好ましい。密度が 0.6 より小さくなると、その強度が著しく低下し研磨の摩擦に耐えない。また、密度が 1.1 を超える場合は、気泡が殆ど無い状態となり、研磨パッドを構成したときの研磨レートが低下する。

本発明においては、研磨される対象物の研磨均一性を向上させる目的で、該研磨パッドが、研磨対象物に接触する研磨層と該研磨層を支持する該研磨層よりも柔らかいクッション層との少なくとも 2 層の構成としても良い。この場合、クッション層としては、ポリエステル不織布、ナイロン不織布、アクリル不織布 等の繊維不織布層、ないしは、それら不織布にウレタン樹脂を含浸させた材料、ウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂等の独立気泡発泡体などを使用することができる。これらのうち、製造しやすさ、安価、物性安定性などの面でウレタン含浸ポリエステル不織布、ポリウレタン発泡体、又はポリエチレン発泡体が好ましく、特に好ましくはポリウレタン独立気泡発泡体である。該発泡体を用いることにより、繰り返し荷重耐久性が優れ、安価なパッドを供給することができる。研磨パッドは研磨層とクッション層に加えて、接着剤層（粘着テープ層）を有していてもよい。

本発明の研磨パッドにおいて、研磨層の厚みは 0.8 ~ 2 mm であることが好ましく、またクッション層の厚みは特に限定されるものではなく、使用する材質により適宜設定されるが、0.5 ~ 2 mm であることが研磨層の剛性とのバランス状好ましい。

本発明の研磨パッドの製造方法を、イソシアネート基含有化合物としてイソシアネート末端プレポリマーを使用した例を説明する。本発明の研磨パッドの製造方法は、以下の工程を有する。

(1) イソシアネート末端プレポリマーの気泡分散液を作製する攪拌工程

イソシアネート末端プレポリマーにシリコーン系界面活性剤を添加し、非反応

性気体と攪拌し、非反応性気体を微細気泡として分散させて気泡分散液とする。プレポリマーが常温で固体の場合には適宜の温度に予熱し、溶融して使用する。

### (2) 硬化剤（鎖延長剤）混合工程

上記の気泡分散液に鎖延長剤を添加し、混合攪拌して発泡反応液とする。鎖延長剤が常温で固体の化合物である場合には、溶融して添加することが好ましい。

### (3) 硬化工程

鎖延長剤を混合したイソシアネート末端プレポリマーを所定の型に流し込んで加熱硬化させる。

以上のようにして作製されたポリウレタン樹脂発泡体は、所定のサイズに裁断して研磨層として使用する。

ポリウレタン樹脂発泡体を製造する際に使用する非反応性気体は、イソシアネート基または活性水素基と反応しない常温气体成分のみから構成されている气体である。气体は積極的に液中に送り込んでもよく、また攪拌中に气体が自然に巻き込まれる状況のみであってもよい。微細気泡を形成するために使用される非反応性気体としては、可燃性でないものが好ましく、具体的には窒素、酸素、炭酸ガス、ヘリウムやアルゴン等の希ガスやこれらの混合气体が例示され、乾燥して水分を除去した空気がコスト的に最も好ましい。

また、本発明において、ポリウレタン組成物に対して、必要に応じて、酸化防止剤等の安定剤、滑剤、顔料、充填剤、帯電防止剤、その他の添加剤を加えても差し支えない。

シート状の研磨層には、研磨パッドの大きさに裁断する前、或いは裁断後に必要に応じて柔軟性多孔質シート等を貼り付けてクッション層を形成する積層工程が設けられ、2層構造の研磨パッドが製造される。

非反応性気体を微細気泡状にしてシリコーン系界面活性剤を含むイソシアネート末端プレポリマーに分散させる攪拌装置としては、公知の攪拌装置は特に限定なく使用可能であり、具体的には、ホモジナイザー、ディゾルバー、2軸遊星型ミキサー（プラネットリーミキサー）等が例示される。攪拌装置の攪拌翼の形状も特に限定されないが、ホイッパー型の攪拌翼の使用が微細気泡が得られ、好ましい。

なお、攪拌工程において気泡分散液を作成する攪拌と、混合工程における鎖延長剤を添加して混合する攪拌は、異なる攪拌装置を使用することも好ましい態様である。特に混合工程における攪拌は気泡を形成する攪拌でなくともよく、大きな気泡を巻き込まない攪拌装置の使用が好ましい。このような攪拌装置としては、遊星型ミキサーが好適である。攪拌工程と混合工程の攪拌装置を同一の攪拌装置を使用しても支障はなく、必要に応じて攪拌翼の回転速度を調整する等の攪拌条件の調整を行って使用することも好適である。

本発明のポリウレタン発泡体の製造方法においては、気泡分散液を型に流し込んで流動しなくなるまで反応した発泡体を、加熱、ポストキュアーすることは、発泡体の物理的特性を向上する効果があり、極めて好適である。金型に気泡分散液を流し込んで直ちに加熱オーブン中に入れてポストキュアーを行う条件としてもよく、そのような条件下でも直ぐに反応成分に熱が伝達されないので、気泡径が大きくなることはない。硬化反応は、常圧で行うことが気泡形状が安定するために好ましい。

次いで、得られたポリウレタン樹脂発泡体ブロックは、研磨パッド（研磨層）に適した厚みにスライスされる。研磨層の厚さは、0.8 mm～2 mm程度であり、通常は1.2 mm程度の厚さのシートが使用される。また、この方法とは別に、目的とする研磨層の厚みと同じキャビティを備えた金型にポリウレタン成分を流し込んで作製してもよい。

本発明においては、第3級アミン系、有機錫系等の公知のポリウレタン反応を促進する触媒を使用してもかまわない。触媒の種類、添加量は、混合工程後、所定形状の型に流し込む流動時間を考慮して選択する。

本発明の研磨層を構成する独立気泡タイプのポリウレタン発泡体の製造は、容器に各成分を計量して投入し、攪拌するバッチ方式であっても、また攪拌装置に各成分と非反応性気体を連続して供給して攪拌し、気泡分散液を送り出して成形品を製造する連続生産方式であってもよい。

研磨層表面には条溝を付けたり、裏面に柔軟性多孔質シート等を貼り付けて研磨パッドとすることができます。研磨層表面の条溝は、研磨屑や研磨材を被研磨物と研磨シートの接触面から外へ逃がす作用を有する。条溝の形状は、特に限定さ

れるものではないが、断面が矩形、三角形、U字型、半円状等が例示され、微粉末が通過する断面積を有したものでよい。条溝はシート面上に同心円状、格子状等にて配置される。条溝の深さはシートの厚み等にもよるが、0.4～0.8mm程度である。

本発明の半導体ウェハの研磨方法は、公知の研磨機を使用し、本発明の研磨パッドを装着して行うことができる。研磨に際して研磨層と半導体ウェハの間に供給する研磨剤は、半導体ウェハの研磨に使用する公知の研磨剤が限定なく使用可能である。具体的には、セリア、シリカ等の研磨剤が例示される。市販品、例えばスラリーSemi Sp e r s e - 1 2 (キャボット社製) の使用も好適である。

### 実施例

以下、実施例により、この発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により特に制限されるものではない。

#### 〔実施例 1～3〕

##### <評価方法>

###### (研磨特性の評価)

研磨装置として岡本工作機械社製SPP600Sを用いて、研磨特性の評価を行った。酸化膜の膜厚測定には大塚電子社製の干渉式膜厚測定装置を用いた。研磨条件としては、薬液として、スラリーSemi Sp e r s e - 1 2 (キャボット社製) を150ml/minで滴下した。研磨荷重としては350g/cm<sup>2</sup>、研磨定板回転数35rpm、ウェハ回転数30rpmとした。

研磨特性の評価では、8インチシリコーンウェハに熱酸化膜を0.5μm堆積させた後、下記のパターンニング(270/30と30/270のライン/スペース)を行った後、p-T E O Sにて酸化膜を1μm堆積させ、初期段差0.5μmのパターン付きウェハを製作し、このウェハを前述条件にて研磨を行い、研磨後、各段差を測定し平坦化特性を評価した。平坦化特性としては2つの段差を評価した。1つはローカル段差であり、これは幅270μmのラインが30μmのスペースで並んだパターンにおける段差であり、もうひとつは30μmライン

が $270\mu\text{m}$ のスペースで並んだパターンのスペースの底部分の削れ量を調べた。また、平均研磨レートは上記 $270\mu\text{m}$ のライン部分と $30\mu\text{m}$ のライン部分の平均値を平均研磨レートとした。

#### (気泡数評価)

気泡数の計測は、得られた発泡体研磨層をミクロトームで断面を切り出し（サンプルサイズ： $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ）、その断面（測定面積： $0.45\text{ mm} \times 0.67\text{ mm}$ ）の200倍の顕微鏡画像を画像処理装置イメージアナライザーヴ10（東洋紡績社製）にて、気泡を分離し、単位面積あたりの気泡数及び、気泡粒度分布を測定した。なお、気泡の検出限度は $1\mu\text{m}$ である。

#### (平均気泡径評価)

平均気泡径の計測は、得られた発泡体研磨層をミクロトームで断面を切り出し、その断面の200倍の顕微鏡画像を画像処理装置イメージアナライザーヴ10（東洋紡績社製）にて、気泡を分離し、単位面積あたりの気泡粒度分布を測定し、平均気泡径を算出した。

#### (圧縮率評価)

圧縮率は、発泡体研磨層（サンプルサイズ直径 $7\text{ mm}$ ）を直径 $5\text{ mm}$ の円筒状の圧子を利用し、マックサイエンス社製TMAにて $25^\circ\text{C}$ にて荷重を印加し、 $T_1$ （ $\mu\text{m}$ ）、 $T_2$ （ $\mu\text{m}$ ）を測定した。

$$\text{圧縮率 (\%)} = [(T_1 - T_2) / T_1] \times 100$$

ここで、 $T_1$ は無負荷状態から $30\text{ kPa}$ （ $300\text{ g/cm}^2$ ）の応力の負荷を60秒保持したときのシートの厚みを表し、 $T_2$ は $T_1$ の状態から $180\text{ kPa}$ の応力の負荷を60秒保持したときのシートの厚みを示す。

#### (D硬度測定法)

JIS K6253に準じて測定する。

1.  $27\text{ mm}$ 厚にスライスされた研磨層を $1.5\text{ cm}$ 角で6枚切り出す。切り出したサンプルは、 $23.5\text{ 度} \pm 2^\circ\text{C} \times \text{湿度 } 50\% \times 16\text{ 時間}$ 保持した後6枚のサンプルを積み重ねて、D硬度計にセットする。D硬度計の針を6枚積み重ねたサンプルに突き刺した後、1分後のD硬度計指針を読み取る。

#### (貯蔵弾性率の測定)

貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定装置 Rheogel-E 4000 (ユービーエム社製) で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え、周波数 1 Hz で測定した。温度依存性モードで、-20°C から 80°C まで測定し、40°C での貯蔵弾性率を弾性率とした。

#### (均一性評価)

研磨を行った酸化膜付きシリコンウェハの研磨面 20ヶ所について、干渉式膜厚測定装置を用いて膜厚を測定した。その膜厚の最大値  $R_{max}$  と最小値  $R_{min}$  を用いて、下記式により均一性 (%) を算出する。

$$\text{均一性 (\%)} = (R_{max} - R_{min}) / (R_{max} + R_{min}) \times 100$$

#### (界面活性剤の定量法)

研磨パッドを 15 mg 計り取り、該研磨パッドをジメチルスルホキシド- $d_6$  (0.7 ml) に 130°C で溶解した。その溶液を遠心沈降させ、上澄み液にテトラクロロエタンを 5 mg 添加し、プロトンNMR装置 (Bruker 製、AVANCE-500、500 MHz) により測定温度 80°C、検出パルス 15°、FID 取込み時間 4 秒、繰返し時間 9 秒、および測定範囲 -2 ~ 14 ppm の条件下でスペクトルを測定した。なお、フーリエ変換時のウインドウ関数は用いない。得られたスペクトルにおける 6.8 ppm 付近に現れるテトラクロロエタンに基づくピークと 0 ppm 付近の Si に結合したメチル基に基づくピークの面積から界面活性剤の含有量 (wt %) を定量した。

#### [実施例 1]

##### (実施例 1-1)

容器にポリエーテル系ウレタンプレポリマー (ユニローヤル社製アジプレン L-325) を 3000 重量部と、シリコーン系界面活性剤 SH192 (ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレングリコール共重合体 東レダウコーニングシリコーン社製) を 120 重量部を入れ、攪拌機にて約 900 rpm で攪拌し発泡溶液 (気泡分散液) を作り、その後、攪拌機を交換し硬化剤として溶融した 4, 4'-メチレンービス (2-クロロアニリン) を 770 重量部を攪拌しながら投入する。約 1 分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、

オープンにて110°Cにて6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを作製した。得られた発泡ポリウレタンは、気泡数が350個/mm<sup>2</sup>であり、アスカーダ硬度にて52であり、圧縮率は2.0%、貯蔵弾性率は279MPa、比重は0.8で、平均気泡径40μmであった。

次にこの発泡ポリウレタンブロックを、約50°Cに加熱しながらスライサーV GW-125（アミテック社製）にて厚さ1.27mmにスライスし研磨シートを得た。

次に柔らかい層としては、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30wt%含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層の圧縮率は約15%であった。この不織布を、先に製作した研磨層と両面テープダブルタックテープ#5782（積水化学工業社製）にて貼り合せ、該不織布に更に両面テープダブルタックテープ#5782（積水化学工業社製）を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。図2に得られた研磨パッドの構成概略図を示す。

#### (実施例1-2)

実施例1-1のシリコーン系界面活性剤SH-192の添加量を50重量部に変更し、それ以外は実施例1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは、気泡数が230個/mm<sup>2</sup>であり、D硬度にて58、圧縮率1.4%、貯蔵弾性率は295MPa、比重0.87であり、平均気泡径35μmであった。また、蛍光X線により元素分析を行なったところSiが検出され、所定の界面活性剤が含有されていることが確認された。

#### (実施例1-3)

実施例1-1で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を張り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率10倍のポリエチレン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約10%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

#### (実施例1-4)

実施例 1－2 で得られた研磨シートにダブルタックテープ # 5782 を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を張り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率 1.5 倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約 1.2 % であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ # 5782 を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(比較例 1－1)

実施例 1－1 のシリコーン系界面活性剤の添加量を 1.4 重量部に変更し、それ以外は実施例 1 と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは気泡が上手く形成できず、その数は少なかった。また、その物性は気泡数 110 個/mm<sup>2</sup>、D 硬度にて 60、圧縮率 1.0 %、貯蔵弾性率 30.2 MPa、比重 0.91 であり、平均気泡径 6.5 μm であった。

(比較例 1－2)

実施例 1－1 のシリコーン系界面活性剤の添加量を 10.0 重量部に変更し、多くの気泡を発生させる為に、中空樹脂粒子（松本油脂 直径 5 μm）を添加した。それ以外は実施例 1 と同様に研磨パッドを製作した。この場合、攪拌時に大きな気泡が発生した。また、その物性は、気泡数 850 個/mm<sup>2</sup>、D 硬度にて 45、圧縮率 2.3 %、貯蔵弾性率 25.5 MPa、比重 0.70 であり、平均気泡径 2.5 μm であった。

(比較例 1－3)

実施例 1－1 のシリコーン系界面活性剤の添加量を 50.0 重量部に変更し、それ以外は実施例 1 と同様に研磨パッドを製作した。この場合、細かな泡が均一に発生した。その物性は気泡数 700 個/mm<sup>2</sup>、D 硬度にて 30、圧縮率 5.2 %、貯蔵弾性率 10.5 MPa、比重 0.45 であり、平均気泡径 2.5 μm であった。

(比較例 1－4)

比較例 1－1 で得られた研磨シートにダブルタックテープ # 5782 を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を張り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率 1.5 倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約

12%であった。さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

〔表1〕

	気泡数 (μm)	D硬度 (%)	圧縮率 (%)	貯蔵弾性率 (MPa)	均一性 (%)	積層 層	研磨レート (Å/min)	平坦化	その他
実施例1-1	350	38	52	2.0	279	4	不織布	2000	○
実施例1-2	230	45	58	1.4	295	9	単層	1600	○
実施例1-3	350	37	52	2.0	279	3	ポリエチ	2000	○
実施例1-4	230	47	58	1.4	295	5	ウレタン	1900	○
比較例1-1	110	65	60	1.0	302	6	単層	800~1500	○
比較例1-2	850	25	45	2.3	255	5	単層	900~1600	△
比較例1-3	700	28	30	5.2	105	5	単層	1000~1500	×
比較例1-4	110	66	60	1.0	302	6	ウレタン	700	△

### [評価結果]

評価結果を表1に特性と共に示した。実施例1-1～1-4の研磨パッドを使用した場合には、研磨レートは高く安定しており、均一性も10%以下と良好で、平坦化特性も極めて優れていることが分かった。

一方、比較例1-1の研磨パッドは、研磨レートが不安定で測定ごとに大きく変化した。比較例1-2の研磨パッドは、均一性は10%以下で良好であったものの、研磨レートが不安定で、平坦化特性がやや悪化した。比較例1-3の研磨パッドも均一性は10%以下で良好であったものの、研磨レートは不安定で、平坦化特性が著しく悪化した。比較例1-4の研磨パッドは、平坦化特性は優れるものの、スクラッチが多く、均一性は10%以上と悪化しており、研磨レートもやや低いものであった。

### [実施例2]

#### (実施例2-1)

容器にポリエーテル系ウレタンプレポリマー（ユニローヤル社製アジプレンL-325）を3000重量部と、シリコーン系界面活性剤SH192（ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキル共重合体 東レダウコーニングシリコーン社製）を120重量部を入れ、攪拌機にて約900 rpmで攪拌し気泡分散液を作り、その後、攪拌機を交換し硬化剤4, 4' -メチレンービス[2-クロロアニリン]を770重量部を攪拌しながら投入する。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°C、6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを製作した。得られた発泡ポリウレタンは、アスカーダ硬度にて52であり、圧縮率は2.0%、貯蔵弾性率279 MPa、比重は0.8で、平均気泡径40 μmであった。

次にこの発泡ポリウレタンブロックを、約50°Cに加熱しながらスライサーV GW-125（アミテック社製）にて厚さ1.27 mmにスライスし研磨シートを得た。

次に柔らかいクッション層として、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200 g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30

wt%含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層の圧縮率は約15%であった。この不織布を、先に製作した研磨層と両面テープダブルタックテープ#5782(積水化学工業社製)にて貼り合せ、該不織布に更にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。図2に得られた研磨パッドの構成概略図を示す。研磨パッド8は、研磨層9、クッション層10を有し、研磨層9とクッション層10は両面テープ11にて接着・積層されており、クッション層10には研磨機に装着するための両面粘着テープ層12が設けられている。

#### (実施例2-2)

実施例2-1の界面活性剤量を40重量部に変更し、それ以外は実施例2-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンはD硬度にて59、圧縮率1.3%、貯蔵弾性率299MPa、比重0.85であり、平均気泡径55μmであった。

#### (実施例2-3)

実施例2-1の界面活性剤量を180重量部に変更し、それ以外は実施例2-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンはD硬度にて47、圧縮率2.4%、貯蔵弾性率272MPa、比重0.78であり、平均気泡径34μmであった。

#### (実施例2-4)

実施例2-1で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低いクッション層を貼り合わせた。クッション層としては、発泡倍率10倍のポリエチレン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約10%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

#### (実施例2-5)

実施例2-2で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低いクッション層を貼り合わせた。柔らかいクッション層としては、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200g/m<sup>2</sup>の不織

布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30wt%含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層は圧縮率は約15%であった。この不織布を、先に製作した研磨層と先に貼り付けた両面テープを用いて貼り合せ、さらに該不織布に両面テープ ダブルタックテープ#5673FW（積水化学工業社製）を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。両面テープで貼り合わされた各層の接着強度は600g/cm以上であった。

(実施例2-6)

実施例2-3で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低いクッション層を貼り合わせた。柔らかいクッション層としては、発泡倍率15倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約12%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(比較例2-1)

実施例2-1の界面活性剤量を1.0重量部に変更し、それ以外は実施例2-1と同様に研磨パッドを製作した。また、その物性はD硬度にて62、圧縮率0.9%、貯蔵弹性率310MPa、比重0.9であり、平均気泡径80μmであった。

(比較例2-2)

実施例2-1の界面活性剤量を500重量部に変更し、それ以外は実施例2-1と同様に研磨パッドを製作した。この場合、細かな泡が均一に発生した。その物性は、D硬度にて30、圧縮率5.2%、貯蔵弹性率105MPa、比重0.45であり、平均気泡径25μmであった。

(比較例2-3)

比較例2-1で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低いクッション層を貼り合わせた。柔らかいクッション層としては、発泡倍率10倍のポリエチレン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約10%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッド

を完成させた。

(比較例 2-4)

比較例 2-2 で得られた研磨シートにダブルタックテープ # 5782 を貼り、これに弾性率の低いクッション層を貼り合わせた。柔らかいクッション層としては、3.5 デニールのポリエステル纖維を用いた目付け量 200 g/m<sup>2</sup> の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを 30 wt % 含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層は圧縮率は約 15 % であった。この不織布を、先に製作した研磨層と先に貼り付けた両面テープを用いて貼り合せ、さらに該不織布にダブルタックテープ # 5673 FW を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。両面テープで貼り合わされた各層の接着強度は 600 g/cm 以上であった。

〔表2〕

	平均気泡径 ( $\mu\text{m}$ )	気泡数	D硬度	圧縮率 (%)	貯蔵弾性率 (MPa)	均一性 (%)	積層	研磨レート ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	平坦化	その他
実施例2-1	40	360	52	2.0	279	4	不織布	2000	◎	
実施例2-2	55	240	59	1.3	299	9	単層	1600	◎	
実施例2-3	34	380	47	2.4	272	4	単層	2000	○	
実施例2-4	40	350	52	2.0	279	3	ポリエチ.	2000	○	
実施例2-5	55	245	59	1.3	299	5	不織布	1900	○	
実施例2-6	34	370	47	2.4	272	3	ウレタン	2200	○	
比較例2-1	80	100	62	0.9	310	12	単層	800~1500	◎	レート不安定
比較例2-2	25	860	30	5.2	105	4	単層	900~1600	△	レート不安定
比較例2-3	80	95	62	0.9	310	8	ポリエチ.	1550	○	
比較例2-4	25	850	30	5.2	105	3	不織布	1650	×	

### [評価結果]

評価結果を表2に特性と共に示した。実施例2-1～2-6の研磨パッドを使用した場合、研磨レートは高く安定しており、均一性も10%以下と良好で、平坦化特性も極めて優れていることが分かった。

これに対して比較例2-1の研磨パッドは平坦化特性が良好であったが、研磨レートは小さく、しかも不安定で測定ごとに大きく変化した。比較例2-2の研磨パッドは均一性は10%以下で良好であったものの、研磨レートは小さく、しかも、不安定で、平坦化特性が著しく悪化した。比較例2-3の研磨パッドは平坦化特性は良かったものの、研磨レートはやや低く、均一性も8%程度とやや悪かった。比較例2-4の研磨パッドは均一性が非常に良好であるものの、研磨レートはやや低く、平坦化特性は極めて悪かった。

### [実施例3]

#### (実施例3-1)

容器にポリエーテル系ウレタンプレポリマー（ユニローヤル社製アジプレンL-325）を3000重量部と、シリコーン系界面活性剤SH-192（ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレングリコール共重合体 東レダウコーニングシリコーン社製）を120重量部を入れ、攪拌機にて約900 rpmで攪拌し発泡溶液（気泡分散液）を作り、その後、攪拌機を交換し硬化剤として溶融した4, 4' -メチレンービス（2-クロロアニリン）を770重量部を攪拌しながら投入する。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cにて6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを作製した。得られた発泡ポリウレタンは、気泡数が350個/mm<sup>2</sup>であり、アスカーダ硬度にて52であり、圧縮率は2.0%、貯蔵弾性率279MPa、比重は0.8で、平均気泡径40 μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約3wt%含有していることを確認した。

次にこの発泡ポリウレタンブロックを、約50°Cに加熱しながらスライサーV GW-125（アミテック社製）にて厚さ1.27mmにスライスし研磨シートを得た。

次に柔らかい層としては、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30wt%含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層の圧縮率は約15%であった。この不織布を、先に製作した研磨層と両面テープダブルタックテープ#5782(積水化学工業社製)にて貼り合せ、該不織布に更に両面テープダブルタックテープ#5782(積水化学工業社製)を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。図2に得られた研磨パッドの構成概略図を示す。研磨パッド8は、研磨層9、クッション層10を有し、研磨層9とクッション層10は両面テープ11にて接着・積層されており、クッション層10には研磨機に装着するための両面粘着テープ層12が設けられている。

#### (実施例3-2)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤SH-192の添加量を40重量部に変更し、それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは、気泡数が240個/mm<sup>2</sup>であり、D硬度にて59、圧縮率1.3%、貯蔵弾性率299MPa、比重0.85であり、平均気泡径55μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約1.0wt%含有していることを確認した。

#### (実施例3-3)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤SH-192の添加量を50重量部に変更し、それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは、気泡数が230個/mm<sup>2</sup>であり、D硬度にて58、圧縮率1.4%、貯蔵弾性率295MPa、比重0.87であり、平均気泡径35μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約1.3wt%含有していることを確認した。

#### (実施例3-4)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤SH-192の添加量を180重量部に変更し、それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは、気泡数が380個/mm<sup>2</sup>であり、D硬度にて47、圧縮率2.4%、貯蔵弾性率272MPa、比重0.78であり、平均気泡径34μm

であった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約4.5 w t %含有していることを確認した。

(実施例3-5)

実施例3-1で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を張り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率10倍のポリエチレン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約10%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(実施例3-6)

実施例3-2で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を貼り合わせた。下層の柔らかい層としては、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200 g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30 w t %含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層は圧縮率は約15%であった。この不織布を、先に製作した研磨層と先に貼り付けた両面テープを用いて貼り合せ、さらに該不織布に両面テープダブルタックテープ#5673 FW(積水化学工業社製)を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(実施例3-7)

実施例3-3で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を貼り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率15倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約12%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(実施例3-8)

実施例3-4で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を貼り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率15倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約

12%であった。この発泡体を、先に製作した研磨層と両面テープを用いて貼り合せ、さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(比較例3-1)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤の添加量を1.0重量部に変更し、それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは気泡が上手く形成できず、その数は少なかった。また、その物性は気泡数100個/mm<sup>2</sup>、D硬度にて62、圧縮率0.9%、貯蔵弾性率310MPa、比重0.9であり、平均気泡径80μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約0.03wt%含有していることを確認した。

(比較例3-2)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤の添加量を1.4重量部に変更し、それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。得られた発泡ポリウレタンは気泡が上手く形成できず、その数は少なかった。また、その物性は気泡数110個/mm<sup>2</sup>、D硬度にて60、圧縮率1.0%、貯蔵弾性率302MPa、比重0.91であり、平均気泡径65μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約0.04wt%含有していることを確認した。

(比較例3-3)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤の添加量を100重量部に変更し、多くの気泡を発生させる為に、中空樹脂粒子（松本油脂、直径5μm）を添加した。それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。この場合、攪拌時に大きな気泡が発生した。また、その物性は、気泡数850個/mm<sup>2</sup>、D硬度にて45、圧縮率2.3%、貯蔵弾性率255MPa、比重0.70であり、平均気泡径25μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約2.6wt%含有していることを確認した。

(比較例3-4)

実施例3-1のシリコーン系界面活性剤の添加量を500重量部に変更し、それ以外は実施例3-1と同様に研磨パッドを製作した。この場合、細かな泡が均一に発生した。その物性は気泡数700個/mm<sup>2</sup>、D硬度にて30、圧縮率5

2%、貯蔵弾性率105 MPa、比重0.45であり、平均気泡径28 μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約12 wt %含有していることを確認した。

(比較例3-5)

比較例3-1で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を張り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率10倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約10%であった。さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(比較例3-6)

比較例3-2で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を張り合わせた。下層の柔らかい層としては、発泡倍率15倍のポリウレタン発泡体を用いた。この発泡体層の圧縮率は約12%であった。さらに該発泡体にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

(比較例3-7)

比較例3-4で得られた研磨シートにダブルタックテープ#5782を貼り、これに弾性率の低い層として下記の層を貼り合わせた。下層の柔らかい層としては、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200 g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30 wt %含浸させ、乾燥させたものを用いた。この不織布層は圧縮率は約15%であった。この不織布を、先に製作した研磨層と先に貼り付けた両面テープを用いて貼り合せ、さらに該不織布に両面テープ ダブルタックテープ#5673 FW(積水化学工業社製)を貼り合せ、研磨パッドを完成させた。

〔表3〕

	気泡数	平均気泡径 ( $\mu\text{m}$ )	D硬度	圧縮率 (%)	貯藏弾性率 (MPa)	均一性 (%)	界面活性剤 含有量(wt%)	積層	研磨レート ( $\text{\AA}/\text{min}$ )	平坦化	その他
実施例3-1	350	40	52	2.0	279	4	3	不織布	2000	◎	
実施例3-2	240	55	59	1.3	299	9	1	单層	1600	◎	
実施例3-3	230	35	58	1.4	295	9	1.3	单層	1600	◎	
実施例3-4	380	34	47	2.4	272	4	4.5	单層	2000	○	
実施例3-5	350	40	52	2.0	279	3	3	ポリエチ	2000	○	
実施例3-6	245	55	59	1.3	299	5	1	不織布	1900	○	
実施例3-7	230	47	58	1.4	295	5	1.3	ウレタン	1900	○	
実施例3-8	370	34	47	2.4	272	3	4.5	ウレタン	2200	○	
比較例3-1	100	80	62	0.9	310	12	0.03	单層	800~1500	◎	レート-不安定
比較例3-2	110	65	60	1.0	302	6	0.04	单層	800~1500	○	レート-不安定
比較例3-3	850	25	45	2.3	255	5	2.6	单層	900~1600	△	レート-不安定
比較例3-4	700	28	30	5.2	105	5	12	单層	1000~1500	×	レート-不安定
比較例3-5	95	80	62	0.9	310	8	0.03	ポリエチ	1550	○	
比較例3-6	110	66	60	1.0	302	6	0.04	ウレタン	700	△	
比較例3-7	700	25	30	5.2	105	3	12	不織布	1650	×	

### [評価結果]

評価結果を表3に特性と共に示した。実施例3-1～3-8の研磨パッドを使用した場合には、研磨レートは高く安定しており、均一性も10%以下と良好で、平坦化特性も極めて優れていることが分かった。

一方、比較例3-1の研磨パッドは、平坦化特性が良好であったが、研磨レートは小さく、しかも不安定で測定ごとに大きく変化した。比較例3-2の研磨パッドは、研磨レートが不安定で測定ごとに大きく変化した。比較例3-3の研磨パッドは、均一性は10%以下で良好であったものの、研磨レートが不安定で、平坦化特性がやや悪化した。比較例3-4の研磨パッドは、平坦化特性が著しく悪化した。比較例3-5の研磨パッドは、平坦化特性は良かったものの、研磨レートはやや小さく、均一性も8%程度であった。比較例3-6の研磨パッドは、平坦化特性が悪く、研磨レートも低いものであった。比較例3-7の研磨パッドは、均一性が非常に良好であるものの、研磨レートはやや低く、平坦化特性は極めて悪かった。

### [実施例4]

#### <評価方法>

##### (熱寸法変化率)

研磨層構成材料から縦50mm、横250mm、厚み2mmの測定サンプルを切り出し、22.5°Cにて12時間以上保持して縦方向の長さLを測定する。

次いでこの測定サンプルを100°Cにて4時間保持し、縦方向の長さを測定する。これらの長さの差△Lを求め、

$$\text{熱寸法変化率} = (\Delta L / L) \times 100 (\%)$$

にて求めた。

##### (圧縮率測定法)

圧縮率測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

##### (貯蔵弾性率測定法)

貯蔵弾性率測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

##### (ショアD硬度測定法)

ショアD硬度測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(界面活性剤含有量の分析)

界面活性剤含有量の分析方法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(研磨特性)

研磨パッドの研磨特性の評価は、6インチシリコンウェハに熱酸化膜が1μm堆積したものを用い、5分間研磨を行った後、ウェハの面内膜厚28点を測定し、下記式により求めた面内均一性により行った。研磨特性の評価はCMP研磨装置SPP-600S（岡本工作機械社製）を用いて行った。研磨条件は、スラリーとして、pH11に調整されたシリカスラリーRD97001（フジミインコーポレーテッド社製）を150g／分の流量で流しながら、研磨荷重350g/cm<sup>2</sup>、研磨パッド回転数35rpm、ウェハ回転数33rpmにて行った。

$$\text{面内均一性 (\%)} = \{ (\text{最大膜厚} - \text{最小膜厚}) / (2 \times \text{平均膜厚}) \} \times 100$$

面内均一性は10%未満で良好なものを○、10%以上で良好でないものを×として評価した。

平坦化特性は、8インチシリコンウェハに熱酸化膜を0.5μm堆積させた後、所定のパターンニングを行った後、p-TEOSにて酸化膜を1μm堆積させ、初期段差0.5μmのパターン付きウェハを作成し、このウェハを前述条件にて研磨を行い、研磨後、各段差を測定し平坦化特性を評価した。平坦化特性が良好であるものを○、良好でないものを×として評価した。

(実施例4-1)

容器にポリエーテル系プレポリマー（ユニロイヤル社製 アジプレンL-325；イソシアネート基濃度 2.22meq/g）100重量部とシリコン系アニオン界面活性剤としてSH192を1重量部（ポリウレタンに対して0.79重量%）とを混合し、80℃に調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120℃で溶融させておいた4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）（MOCA）を26重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110℃で、6時間ポストキュアを行いポリウレタン樹脂発泡体ブロックを得た。このポリウレタン樹脂

発泡体ブロックの密度は、 $0.92\text{ g/cm}^3$  であった。

このポリウレタン樹脂発泡体ブロックからスライサーを使用して発泡体シートを切り出し、同心円状の溝加工を行って研磨面を作製し、裏面に市販の不織布にポリウレタンを含浸させたクッション材を積層して研磨パッドを作製した。

#### (実施例 4-2)

シリコン系ノニオン界面活性剤として SH192 を 3 重量部使用した以外は実施例 4-1 と同様にしてポリウレタン樹脂発泡体ブロックを得た。このポリウレタン樹脂発泡体ブロックの密度は、 $0.87\text{ g/cm}^3$  であった。

得られたポリウレタン樹脂発泡体ブロックからスライサーを使用して発泡体シートを切り出し、実施例 4-1 と同様にて研磨パッドを作製した。

#### (実施例 4-3)

トルエンジイソシアネート（2,4-二体 / 2,6-二体 = 80 / 20 の混合物：以下、TDI と略す）1480 重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下、HMDI と略す）393 重量部、ポリテトラメチレングリコール（Mn : 818）2145 重量部、及びジエチレングリコール 276 重量部を混合し、80°C にて 120 分間加熱攪拌し、イソシアネート末端プレポリマー（イソシアネート基濃度 2.29 meq/g）を調製した。

実施例 4-1 記載のポリエーテル系プレポリマーの代わりに該イソシアネート末端プレポリマーを 100 重量部用い、シリコン系ノニオン界面活性剤として SH192 を 6 重量部（ポリウレタンに対して 4.51 重量%）とし、MOCA を 27 重量部とした以外は実施例 1 と同様にしてポリウレタン樹脂発泡体ブロックを得た。このポリウレタン樹脂発泡体ブロックの密度は、 $0.81\text{ g/cm}^3$  であった。

得られたポリウレタン樹脂発泡体ブロックからスライサーを使用して発泡体シートを切り出し、実施例 4-1 と同様にて研磨パッドを作製した。

#### (実施例 4-4)

TDI（1730 重量部）、HMDI（393 重量部）、ポリテトラメチレングリコール（Mn : 1006）2515 重量部、及びジエチレングリコール 276 重量部を混合し、80°C にて 120 分間加熱攪拌し、イソシアネート末端プレ

ポリマー（イソシアネート基濃度 2. 58 meq/g）を調製した。

実施例 4-1 記載のポリエーテル系プレポリマーの代わりに該イソシアネート末端プレポリマーを 100 重量部用い、シリコン系ノニオン界面活性剤として SH192 を 6 重量部（ポリウレタンに対して 4.54 重量%）とし、MOCA を 24 重量部とし、さらにグリセリン 2.3 重量部を添加した以外は実施例 4-1 と同様にしてポリウレタン樹脂発泡体ブロックを得た。このポリウレタン樹脂発泡体ブロックの密度は、0.72 g/cm<sup>3</sup> であった。

得られたポリウレタン樹脂発泡体ブロックからスライサーを使用して発泡体シートを切り出し、実施例 4-1 と同様にて研磨パッドを作製した。

（比較例 4-1）

シリコン系ノニオン界面活性剤として SH192 を 10 重量部使用した以外は実施例 4-1 と同様にしてポリウレタン樹脂発泡体ブロックを得た。このポリウレタン樹脂発泡体ブロックの密度は、0.68 g/cm<sup>3</sup> であった。

得られたポリウレタン樹脂発泡体ブロックからスライサーを使用して発泡体シートを切り出し、実施例 4-1 と同様にて研磨パッドを作製した。

実施例 4-1 ~ 4-4 並びに比較例 4-1 にて得られた研磨パッドを使用して研磨試験を行い、平坦化特性と面内均一性を評価した。その結果を表 4 に示した。界面活性剤の含有量は、ポリウレタン（プレポリマー + 鎮延長剤）に対する重量%に換算して表示した。

[表 4]

	実施例4-1	実施例4-2	実施例4-3	実施例4-4	比較例4-1
界面活性剤含有量(重量%)	0.79	2.33	4.51	4.54	7.35
熱寸法変化率(%)	0.6	1.1	1.7	2.3	3.2
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.92	0.87	0.81	0.72	0.68
D硬度	61	54	59	57	38
圧縮率(%)	0.9	1.4	0.8	1.2	4.2
貯蔵弾性率(MPa)	315	285	302	295	143
平坦化特性	○	○	○	○	×
面内均一性	○	○	○	○	×

表4の結果により、熱寸法変化率が本発明の範囲内のものは平坦化特性、面内均一性のいずれにおいても良好であったが、熱寸法変化率が本発明の範囲を逸脱するものは、平坦化特性、面内均一性のいずれにおいても問題の有るものであった。

#### [実施例5]

##### <評価方法>

###### (動摩擦係数測定法)

動摩擦係数の測定装置を図3に示した。図3(a)は全体図、図3(b)は測定サンプル19の構成図である。測定は、架台16上に載置したガラス板(耐高熱性ガラスパイラックス(コーニング社製、#7740、150mm×250mm×5mm))15に研磨層を構成するシート14を載せ、両面テープ(ダブルタックテープ#5782、積水化学工業製)20にてクッション層(比重0.17の低密度ポリエチレンフォーム、厚み:1.27mm)21を貼り合わせ、さらに樹脂印刷版固定用の両面テープ535A(日東电工製)22にてクッション層21と重り13を貼り合わせることにより重り13を載置した測定サンプル19とする。そして、摩擦測定装置18にて測定サンプル19の研磨層構成シート14を、ガラス板15上を摺接させつつ矢印17方向に引っ張って移動させ、摩擦係数を測定する。

動摩擦係数は、上記摩擦係数装置で測定した摩擦力のチャートにおいて、測定サンプル19を10cm移動させたとき、静止摩擦力を示した後の動摩擦力の最小値と最大値の平均を、4.4kgfで割ることにより算出される。

研磨層構成シートのサイズは5cm×8cm、荷重用の重り13は、重さが4.4kg、底面が8cm×5cmであり、測定サンプル19の移動速度は20cm/分、測定時間は30秒である。摩擦測定装置18としてテンションRTM-100(TOYO BALDWIN社製)を用い、環境条件は、温度が(23±2)℃、湿度が(50±6)%RHであった。

###### (研磨特性の評価)

研磨装置として岡本工作機械社製SPP600Sを用いて、研磨特性の評価を

行った。酸化膜の膜厚測定には大塚電子社製の干渉式膜厚測定装置を用いた。研磨条件は、研磨荷重が  $350 \text{ g/cm}^2$  、研磨定板回転数が  $35 \text{ rpm}$  、ウエハ回転数が  $30 \text{ rpm}$  である。研磨に際しては、シリカスラリーSS21（キャボット社製）を、研磨中に流量  $150 \text{ ml/min}$  で滴下した。

研磨特性の評価方法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(圧縮率測定法)

圧縮率測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(貯蔵弾性率測定法)

貯蔵弾性率測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(平均気泡径測定法)

平均気泡径測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(ショアD硬度測定法)

ショアD硬度測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(界面活性剤含有量の分析)

界面活性剤含有量の分析方法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(実施例5－1)

容器にポリエーテル系ウレタンプレポリマー（ユニローヤル社製アジプレンL-325）を3000重量部と、シリコーン系界面活性剤SH192（ポリジメチルシロキサン・ポリオキシアルキル共重合体、東レダウコーニングシリコーン社製）を120重量部を入れ、攪拌機にて約900rpmで攪拌し発泡溶液（気泡分散液）を作り、その後、攪拌機を交換して加熱、溶融した硬化剤（4, 4'-メチレンービス[2-クロロアニリン]）770重量部を攪拌しながら投入する。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cにて、6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを製作した。得られた発泡ポリウレタンは、ショアD硬度にて52であり、圧縮率は2.0%、貯蔵弾性率279MPa、比重は0.8で、平均気泡径40μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約2.8wt%含有していることを確認した。

次にこの発泡ポリウレタンブロックを、約50°Cに加熱しながらスライサーV GW-125（アミテック社製）にて厚さ1.27mmにスライスし、研磨層構成シートを得た。

クッション層として、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付け量200g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30wt%含浸させ、乾燥させたものを準備した。このクッション層構成材料（厚さ1.27mm）を、先に製作した研磨層と両面テープ ダブルタックテープ#5782（積水化学工業社製）にて貼り合せ、クッション層に更にダブルタックテープ#5782を貼り合せ、研磨パッド（a）を完成させた。

実施例5-1の研磨層構成材料であるポリウレタン発泡体について、上記方法で動摩擦係数を測定したところ、0.5であった。

研磨パッド（a）を使用して上記の条件で研磨を行なったところ、研磨レートは2300Å/minであり、実用的には十分な研磨レートであった。また、このときデチャックエラーは発生しなかった。

#### （実施例5-2）

シリコーン系界面活性剤SH192を40重量部添加した以外は全く実施例5-1と同様に発泡ポリウレタンブロックを作製した。得られた発泡ポリウレタンはショアD硬度にて59、圧縮率1.3%、貯蔵弾性率299MPa、比重0.85であり、平均気泡径55μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約0.9wt%含有していることを確認した。

実施例5-2のポリウレタン発泡体の動摩擦係数を測定したところ、0.3であった。

このポリウレタン発泡体のシートを使用して実施例5-1と同様の方法で研磨パッド（b）を作製し、実施例5-1と同様の条件で研磨を行なったところ、研磨レートは2000Å/minであり、実用的には十分な研磨レートであった。また、このときデチャックエラーは発生しなかった。

#### （実施例5-3）

シリコーン系界面活性剤SH192を180重量部添加した以外は全く実施例5-1と同様に発泡ポリウレタンブロックを作製した。得られた発泡ポリウレタ

ンはショアD硬度にて47、圧縮率2.4%、貯蔵弾性率272MPa、比重0.78であり、平均気泡径34μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約4.4wt%含有していることを確認した。

実施例5-3のポリウレタン発泡体の動摩擦係数を測定したところ、0.7であった。

このポリウレタン発泡体のシートを使用して実施例5-1と同様の方法で研磨パッド(c)を作製し、実施例5-1と同様の条件で研磨を行なったところ、研磨レートは2600Å/m inであり、実用的には十分な研磨レートであった。また、このときデチャックエラーは発生しなかった。

#### (比較例5-1)

実施例5-1において界面活性剤の添加と攪拌を行わずに作製した無発泡ポリウレタンを用い、上記方法で動摩擦係数を測定したところ、0.01であった。また、この無発泡ポリウレタンで研磨を行なったところ、研磨レートは1000Å/m inと低く、満足できるものではなかった。

#### (比較例5-2)

実施例5-1のシリコーン系界面活性剤の添加量を1.4重量部に変更し、それ以外は実施例5-1と同様に研磨パッドを作製した。得られた発泡ポリウレタンは気泡が上手く形成できず、その数は少なかった。また、その物性はショアD硬度が60、圧縮率1.0%、貯蔵弾性率302MPa、比重0.91であり、平均気泡径65μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約0.03wt%含有していることを確認した。

比較例5-2のポリウレタン発泡体の動摩擦係数を測定したところ、0.05であった。このポリウレタン発泡体のシートを使用して実施例5-1と同様の方法で研磨パッド(c)を作製し、実施例5-1と同様の条件で研磨を行なったところ、研磨レートは1200Å/m inであり、満足できるものではなかった。

#### (比較例5-3)

実施例5-1のシリコーン系界面活性剤の添加量を500重量部に変更し、それ以外は実施例5-1と同様に研磨パッドを作製した。この場合、細かな泡が均一に発生した。得られた発泡ポリウレタンの物性はショアD硬度が30、圧縮率

5. 2%、貯蔵弾性率105 MPa、比重0.45であり、平均気泡径25 μmであった。また、界面活性剤の含有量を分析したところ約11.5 wt %含有していることを確認した。

比較例5-3のポリウレタン発泡体の動摩擦係数を測定したところ、1.2であった。このポリウレタン発泡体のシートを使用して実施例5-1と同様の方法で研磨パッド(c)を作製し、実施例5-1と同様の条件で研磨を行なったところ、研磨レートは3000 Å/m inであり、研磨速度は良好であったが、デチャックエラーが発生した。

評価の結果を表5にまとめて示した。

〔表5〕

	界面活性剤添加量 (重量部)	界面活性剤含有量 (wt%)	動摩擦係数	D硬度	圧縮率 (%)	貯蔵弾性率 (MPa)	研磨レート (Å/min)	デチャックエラー ○/×
実施例5-1	120	2.8	0.5	52	2.0	279	2300	○
実施例5-2	40	0.9	0.3	59	1.3	299	2000	○
実施例5-3	180	4.4	0.7	47	2.4	272	2600	○
比較例5-1	0	0	0.01	74	0.5	760	1000	○
比較例5-2	1.4	0.03	0.05	60	1.0	302	1200	○
比較例5-3	500	11.5	1.2	30	5.2	105	3000	×

以上、ポリウレタン樹脂発泡体からなる動摩擦係数が0.1～1.0の研磨層を有する研磨パッドは、実用に十分な研磨レートを有し、しかもデチャックエラーを生じることがない。

[実施例6]

<評価方法>

(貯蔵弾性率の測定)

貯蔵弾性率測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(ショアD硬度測定法)

ショアD硬度測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(圧縮率測定法)

圧縮率測定法は、実施例1～3に記載の方法と同様である。

(摩耗減量の測定)

得られた研磨シートを試験片として乾燥し初期重量を測定した。pH12.5に調整した水酸化カリウム水溶液を40℃に温調し、試験片を24時間浸漬し、その後、蒸留水でよく洗浄した後、乾燥した。テーバー摩耗試験機（テーバー社製、モデル174）を用い、荷重1000g、摩耗輪H-22、1000回転の条件で上記試験前後の試験片の摩耗性を測定した。摩耗減量の差は小さいほど優れている。

(研磨パッドの作製および評価)

得られた研磨シートに両面テープ（積水化学工業製、ダブルタックテープ#5782）を貼り合わせ、研磨パッドを完成させた。得られた研磨パッドの研磨特性の評価を、CMP研磨装置（岡本工作機械社製、SPP-600S）を用いて行った。研磨条件は、スラリーとして、pH11に調整されたシリカスラリー（フジミインコーポレーテッド社製、RD97001）を150g／分の流量で流しながら、研磨荷重350g/cm<sup>2</sup>、研磨パッド回転数35rpm、ウエハ回転数33rpmにて行った。

(平坦性)

平坦性の評価は、6インチシリコンウェハに熱酸化膜を0.5μm堆積させた

後、 $L/S$  (ライン・アンド・スペース) =  $25\text{ }\mu\text{m}/5\text{ }\mu\text{m}$  及び、 $L/S = 5\text{ }\mu\text{m}/25\text{ }\mu\text{m}$  のパターンニングを行い、さらに酸化膜 (TEOS) を  $1\text{ }\mu\text{m}$  堆積させて、初期段差  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  のパターン付きウエハを製作した。このウエハを上述研磨条件にて研磨を行って、グローバル段差が  $2000\text{ \AA}$  以下になる時の、 $25\text{ }\mu\text{m}$  スペースの底部分の削れ量を測定することで評価した。平坦性は値が小さいほど、優れていると言える。

#### (面内均一性)

面内均一性の評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が  $1\text{ }\mu\text{m}$  堆積したものを使い、上記研磨条件にて熱酸化膜が  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  になるまで研磨を行った後、ウエハの面内膜厚 28 点を測定し、下記式により面内均一性を求めた。面内均一性は値が小さい程、均一性が優れているといえる。

$$\text{面内均一性 (\%)} = \{ (\text{最大膜厚} - \text{最小膜厚}) / (2 \times \text{平均膜厚}) \} \times 100$$

(平均研磨速度)

平均研磨速度の評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が  $1\text{ }\mu\text{m}$  堆積したものを使い、上述研磨条件にて研磨を行い、研磨前の熱酸化膜の厚さから研磨後の膜厚を差し引いた値を、その際の研磨時間で除した値から求めた。平均研磨速度は値が大きいほど優れている。

#### (研磨速度安定性)

研磨速度安定性は、下記式により求めた。

$$\text{研磨速度安定性 (\%)} = \{ (\text{最大研磨速度} - \text{最小研磨速度}) / \text{平均研磨速度} \} \times 100$$

最大研磨速度とは、ウエハの研磨開始1枚目から処理枚数 (100枚、300枚または500枚) までの研磨速度の最大値であり、最小研磨速度はウエハの研磨開始1枚目から同処理枚数までの研磨速度の最小値である。

#### (実施例 6-1)

容器にトルエンジイソシアネート (2, 4-体/2, 6-体 = 80/20 の混合物) 1000重量部、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 375重量部、ポリテトラメチレングリコール (数平均分子量994) 1681重

量部、ジエチレングリコール188重量部を入れ、80°Cで150分間、加熱攪拌し、イソシアネート当量2.28 meq/gのプレポリマーを得た。このプレポリマーに、シリコン系ノニオン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192）97重量部を入れて混合し、70°Cに温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融しておいた4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）943重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドに入れ、オープンにて110°Cで、8時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック（セル径40μm）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.87 g/cm<sup>3</sup>であった。なお、密度の測定は、JIS K 7222（発泡プラスチック及びゴム、見掛け密度の測定）に準じて行った。

次にこのポリウレタン微発泡体ブロックを約80°Cに加熱しながら、スライサー（アミテック社製、VGW-125）にて厚さ1.27mmにスライスし、研磨シートを得た。このシートから5mm幅の短冊を切り出し、貯蔵弾性率を測定したところ、285 MPaであった。また、D硬度54、圧縮率1.5%であった。

#### （実施例6-2）

容器にトルエンジイソシアネート（2,4-体/2,6-体=80/20の混合物）1000重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート146重量部、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量796）1150重量部、ジエチレングリコール188重量部を入れ、80°Cで150分間、加熱攪拌し、イソシアネート当量2.29 meq/gのプレポリマーを得た。このプレポリマーに、シリコン系ノニオン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192）75重量部を入れて混合し、70°Cに温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融しておいた4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）730重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドに入れ、オープンにて110°Cで、8時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック（セル径35μm）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密

度は、 $0.75 \text{ g/cm}^3$  であった。

また、実施例 6-1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。

(参考例 6-1)

容器にトルエンジイソシアネート（2, 4-体／2, 6-体＝80／20の混合物）1000重量部、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート375重量部、ポリエチレンアジペート（数平均分子量746）1362重量部、ジエチレングリコール188重量部を入れ、80°Cで150分間、加熱攪拌し、イソシアネート当量2.43 meq/gのプレポリマーを得た。このプレポリマーに、シリコン系ノニオン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192）88重量部を入れて混合し、70°Cに温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融しておいた4, 4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）903重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ入れ、オープンにて110°Cで、8時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック（セル径35 μm）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、 $0.70 \text{ g/cm}^3$  であった。

また、実施例 6-1 と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。

(参考例 6-2)

容器にトルエンジイソシアネート（2, 4-体／2, 6-体＝80／20の混合物）1000重量部、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート375重量部、無水フタル酸とエチレングリコールとを重合して得られたポリエステルポリオール（数平均分子量1006）1746重量部、ジエチレングリコール188重量部を入れ、80°Cで150分間、加熱攪拌し、イソシアネート当量2.21 meq/gのプレポリマーを得た。このプレポリマーに、シリコン系ノニオン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192）88重量部を入れて混合し、70°Cに温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融しておいた4, 4'-メチ

レンビス（o-クロロアニリン）930重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ入れ、オープンにて110°Cで、8時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック（セル径40μm）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.84g/cm<sup>3</sup>であった。

また、実施例6-1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。

(参考例6-3)

容器にアジプレンL-325（イソシアネート末端プレポリマー、NCO=9.25%，ユニロイヤル製）1000重量部に、シリコン系ノニオン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192）150重量部を入れて混合し、70°Cに温度調整し、減圧脱泡した。次いで、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融しておいた4,4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）250重量部を添加して混合液を得た。混合液を約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ入れ、オープンにて110°Cで、8時間ポストキュアを行いポリウレタン微発泡体ブロック（セル径35μm）を得た。このポリウレタン微発泡体ブロックの密度は、0.76g/cm<sup>3</sup>であった。

また、実施例6-1と同様に、研磨シートおよび研磨パッドを作製し、研磨評価を行った。

〔表6〕

	研磨シート					研磨ペット			
	貯蔵弾性率 (MPa)	D強度 (%)	圧縮率 (%)	摩耗量(mg) 試験前	試験後 差	平坦性 (Å)	面内均一性 (%)	平均研磨速 度(Å/分)	研磨速度安定性(%) : ワーカー枚数
実施例6-1	285	54	1.5	51	54	3	1000	7.5	1160 5 6 9
実施例6-2	292	56	1.3	66	74	8	900	7.9	1210 3 5 8
参考例6-1	311	59	0.9	55	69	14	900	8.3	1140 5 11 22
参考例6-2	278	53	1.8	43	60	17	900	7.2	1230 4 16 27
参考例6-3	235	38	3.9	49	54	5	1400	6.9	1310 6 8 11

表6の結果から、本発明の別の研磨パッドは、平坦性、面内均一性に優れ、しかも研磨速度がよく、研磨速度安定性にも優れており、使用直後から使用を終了するまでの研磨速度変動が少なく、研磨特性が安定している。

### [実施例7]

#### <評価方法>

##### (研磨特性)

研磨パッドの研磨特性の評価は、CMP研磨装置SPP-600S（岡本工作機械社製）を用いて行った。研磨条件は、スラリーとして、pH8に調整されたセリアスラリー（日産化学社製セリアゾル）を150g／分の流量で流しながら、研磨荷重350g/cm<sup>2</sup>、研磨パッド回転数35r.p.m、ウエハ回転数33r.p.mにて行った。研磨特性は、平均研磨速度にて評価した。研磨速度が2000Å/min以上のものを研磨特性○、2000Å/min未満のものを研磨特性×として評価した。

##### (モノマー残存率)

末端のイソシアネート基をメタノールと反応させて不活性化したイソシアネート末端プレポリマーサンプル10mgを10mlのTHFに溶解し、GPC測定装置LC10A（島津製作所製）を使用してイソシアネートモノマーのメタノール反応物のピーク面積からモノマー残存率を求めた。

測定は、P1g e 1カラム（充填剤粒子径5μm、孔径500/100/50Å）を使用し、サンプル溶液を40μl注入し、溶媒としてTHFを使用し、流量1ml/minにて測定した。

##### (ポットライフ)

イソシアネート末端プレポリマーを60℃に加熱し、120℃に調整した溶融4,4'-メチレンビス(オクロロアニリン)をNCO基/OH基当量比が1.1となるように添加、混合し、混合液を50℃に加熱されたガラス板上に厚さが約5mmとなるようにキャスティングする。この液膜を角棒（約3mm角）にて3回突き刺し、表面を10秒間観察する。液の流動性がなくなり、角棒を突き刺して形成される凹凸が10秒後も残る時間をポットライフとした。

### (成形性評価)

以下の研磨パッド材料の製造の例において、硬化性発泡組成物をパン型のオーブンモールドに流し込んで成形した結果、型に完全に注入できた場合を成形性評価○、型内に完全に行き渡らなかった場合を成形性評価×と評価した。

### (実施例 7-1～7-5、比較例 7-1～7-6)

#### <研磨パッド材料の製造>

数平均分子量が 1000 のポリテトラメチレングリコール（以下、PTMG と略す。）とジエチレングリコール（以下、DEG と略す。）を PTMG/DEG = 50/50（モル比）にて混合した混合物をグリコール成分とし、該グリコール成分とトルエンジイソシアネート（2, 4-体/2, 6-体 = 80/20 の混合物：以下、TDI と略す）を、反応後の TDI モノマーが所定量となるように過剰に使用して 80°C で 120 分間、加熱攪拌し、次いで減圧蒸留してイソシアネートモノマーを除去してイソシアネート末端の TDI プレポリマーを作製した。

また別に同じグリコール成分を使用して 4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下、HMDI と略す。）を、反応後の HMDI モノマーが所定量となるように過剰に使用して 80°C で 120 分間、加熱攪拌し、次いで減圧蒸留してイソシアネートモノマーを除去してイソシアネート末端の HMDI プレポリマーを作製した。

上記の 2 種のプレポリマーを、TDI プレポリマー/HMDI プレポリマー重量比が 75/25 となるように混合し、さらに各イソシアネートモノマーが所定量になるようにそれぞれのイソシアネートモノマーを添加し、発泡ポリウレタン製造用の原料プレポリマーとした。

得られた原料プレポリマー 100 重量部に所定量のシリコン界面活性剤 SH-192（東レダウコーニングシリコーン社製）を添加して混合し、80°C に調整した後、ホイッパー型の攪拌翼を有するミキサーを使用して気泡を取り込むように、激しく攪拌して気泡分散液を作製した。攪拌装置を遊星型ミキサーに変更し、この気泡分散液に、予め 120°C で溶融させておいた 4, 4'-メチレンビス

(o-クロロアニリン)（以下、MOCAと略す）を、NCO/NH<sub>2</sub>当量比が1.1となるように添加し、約1分間攪拌した。得られた硬化性発泡組成物をパン型のオープンモールドに入れ、オープンにて110℃で、6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを作製した。この発泡ポリウレタンの気泡系は、概ね40～50μm、密度は0.85～0.90g/cm<sup>3</sup>であった。

プレポリマー中のイソシアネートモノマーの残存率、残存モノマーのHMDIモノマー/TDIモノマー比は、表7の上段に示した。

#### <研磨パッドの作製>

得られた研磨パッド構成材料である微細気泡の発泡ポリウレタンブロックを約50℃に加熱しながら、スライサー（アミテック社製 VGW-125）にて、厚さ2mmにスライスし、発泡ポリウレタンシートを得た。このシートを直径610mmの円形にカットし、シート表面に格子状（溝幅2.0mm、溝深さ0.6mm、溝ピッチ1.5mm）の溝加工を施したもの、同心円状（溝幅0.3mm、溝深さ0.4mm、溝ピッチ1.5mm）の溝加工を施したものを作製した。

溝加工を施した発泡ポリウレタンシートに市販の研磨パッド用のクッション材を両面テープにて貼り合わせ、研磨パッドサンプルを完成させた。

得られた研磨パッドを使用して研磨速度を測定し、評価結果を表7にまとめて示した。

〔表7〕

	実施例 7-1	実施例 7-2	実施例 7-3	実施例 7-4	実施例 7-5	比較例 7-1	比較例 7-2	比較例 7-3	比較例 7-4	比較例 7-5	比較例 7-6	
モノマー 残存率	MDI(wt%)	8.1	12.5	1.4	0.5	8.1	7.6	15.4	13.0	3.2	1.8	8.1
	TDI (wt%)	3.7	6.4	0.9	0.8	3.7	13.1	6.2	3.5	0.9	4.1	3.7
	MDI+TDI	11.8	18.9	2.3	1.3	11.8	20.7	21.6	16.5	4.1	5.9	11.8
	MDI/TDI	2.2	2.0	1.6	0.6	2.2	0.6	2.5	3.7	3.6	0.4	2.2
	界面活性剤 添加量 (wt%)	2.3	2.3	2.3	2.3	4.5	2.3	2.3	2.3	2.3	7.3	
評価 結果	ポットライフ	3'40"	3'30"	2'40"	3'45"	2'40"	4'00"	≥5'	≥5'	2'10"	4'10"	
	成形性評価	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	
	研磨速度	2700	2450	2850	2900	2300	1400	1500	2500	2800	—	1650
	研磨特性評価	○	○	○	○	○	×	○	○	—	×	

表7から明らかなように、本発明の別の研磨パッドはいずれの評価においても良好な結果を示した。これに対し、イソシアネートモノマー残存率が20wt%を超える比較例7-1、7-2は研磨特性が満足できるものではなく、イソシアネートモノマー残存率が20wt%以下であっても残存モノマーのHMDI/TDI重量比が3.2を超える比較例7-3、7-4は硬化が遅く、成形性は満足できるものではなかった。HMDI/TDI重量比が0.5未満の比較例7-5はポットライフが短すぎて成形が行えなかった。またシリコン界面活性剤の添加量が5wt%を超えるものである比較例7-6は、イソシアネートモノマー残存率、HMDI/TDI重量比が共に本発明の範囲内であるが、研磨特性が満足できるものではなかった。

#### [実施例8]

##### (実施例8-1)

容器にトルエンジイソシアネート(2,4-体/2,6-体=80/20の混合物)14790重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート3930重量部、数平均分子量が1006で分子量分布が1.7のポリテトラメチレングリコール25150重量部、ジエチレングリコール2756重量部を入れ、80°Cで120分間、加熱攪拌し、イソシアネート等量2.10 meq/gのプレポリマーを得た。このプレポリマーに、エクスパンセル551DE(塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体からなる微小中空体;日本フィライト社製)1480重量部を混合し、減圧脱泡した。このプレポリマー混合物を80°Cに調整しておき、攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいた4,4'-メチレンビス(オークロロアニリン)12816重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを作製した。

ポリテトラメチレングリコール等のポリオールの分子量のGPCによる測定は、上述のGPC装置島津製作所製LC-10Aを使用した測定方法により行った。

なお、ポリウレタン研磨パッドを構成するポリオール成分の分析は、ポリウレ

タンを分解して行う。分析手順は以下のとおりである。

- a) ポリウレタン研磨パッドサンプル1 g を P T F E 容器に採取し、ピリジン7.0 m l、水0.5 m lを加え、容器全体をステンレス製オートクレーブに入れて160°Cにて8時間加熱して分解する。
- b) 分解液をジクロロメタン／2 N-HCl（混合比1／1）にて抽出する。ジクロロメタン層にポリオールが抽出されるので、これを分取する。
- c) ジクロロメタン層から溶剤を留去し、得られたポリオールを上述の方法にてG P C測定を行う。

ポリオール成分の同定は、公知の分析方法で行うことができる。例えば上記の分解にて得られたポリオールのIRスペクトルを測定する方法、GC-MS法により分析する方法が例示される。またポリウレタン研磨パッドの熱分解GC-MS法によっても分析可能である。

次にこの発泡ポリウレタンブロックを約50°Cに加熱しながら、スライサー（アミテック社製 V GW-125）にて厚さ1.27 mmにスライスし、研磨シートを得た。このシートから5 mm幅の短冊を切り出し、弾性率を測定した。

弾性率の測定方法は、動的粘弹性測定装置Rheogel-E4000（ユービーエム社製）で引っ張り試験用治具を行い、正弦波振動を加え、周波数1 Hzで測定した。温度依存性モードで、-20°Cから80°Cまで測定し、20°C、40°C、60°Cでの貯蔵弾性率を各温度での弾性率とした。

得られた研磨シートの20°C、40°C、60°Cの弾性率は、それぞれ404 MPa、299 MPa、190 MPaであった。

得られた研磨シートに両面テープ（積水化学工業製 ダブルタックテープ#5673 FW）を貼り合わせ、研磨パッドを完成させた。得られた研磨パッドを、CMP研磨装置（岡本工作機械社製 SPP-600S）にて酸化膜の堆積したシリコンウエハを用いて研磨特性を評価した。このときスラリーとしては、pH 11に調整されたシリカスラリー（フジミインコーポレーテッド社製 RD97001）を150 g／分の流量で流しながら、研磨荷重350 g/cm<sup>2</sup>、研磨パッド回転数35 rpm、ウエハ回転数33 rpmにて、研磨実験を行った。

研磨特性としては、平均研磨速度と面内均一性を評価した。6インチシリコン

ウエハに熱酸化膜が  $1 \mu\text{m}$  堆積したものを用い、O:  $5 \mu\text{m}$  研磨した時の平均研磨速度を求めた。

また、このときにウエハの面内膜厚 28 点を測定し、下記式により、面内均一性を求めた。面内均一性は値が小さい程、均一性が優れていると言える。

$$\text{面内均一性 (\%)} = \{ (\text{最大膜厚} - \text{最小膜厚}) / (2 \times \text{平均膜厚}) \} \times 100$$

得られた研磨パッドの平均研磨速度は、 $1350 \text{\AA}/\text{分}$ で、面内均一性は 7 % であった。

#### (実施例 8-2)

ポリテトラメチレンジリコールとして、数平均分子量が 990 で分子量分布が 1.5 のものを 24750 重量部用いた以外は、実施例 8-1 と同様に研磨シート及び研磨パッドを作製した。

得られた研磨シート及び研磨パッドより測定した弾性率、平均研磨速度、面内均一性を表 8 に記す。

#### (比較例 8-1)

ポリテトラメチレンジリコールとして、数平均分子量が 1018 で分子量分布が 2.0 のものを 25450 重量部用いた以外は、実施例 8-1 と同様に研磨シート及び研磨パッドを作製した。

得られた研磨シート及び研磨パッドより測定した弾性率、平均研磨速度、面内均一性を表 8 に記す。

[表 8]

	弾性率(MPa)			平均研磨速度 (\AA/分)	面内均一性 (%)
	20°C	40°C	60°C		
実施例 8-1	404	299	190	1350	7
実施例 8-2	390	308	205	1450	5
比較例 8-1	410	271	160	1100	11

以上に示す結果より、本発明の別の研磨パッドは、平均研磨速度が大きく、面内均一性も優れており、安定した平坦化加工を行うことが可能である。これは、各温度での弾性率からも分かるように、弾性率の温度依存性が小さく、このため、研磨時の研磨パッドと加工物との間の摩擦熱による研磨パッドの硬度（弾性率）変化が小さく抑えられていることによると考えられる。

#### <〔II〕研磨パッド>

本発明の別の研磨パッドにおいて、研磨層のマトリックス材料となる高分子材料は、特に制限されるものではない。かかる高分子材料としては、たとえば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂等をあげることができる。これらのなかでも、前述したように、耐摩耗性及び原料組成を種々変えることにより、所望の物性が得られる特徴を有することからポリウレタンが望ましい。

以下、前記高分子材料を代表してポリウレタンについて説明する。ポリウレタンは、有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物および鎖延長剤からなるものである。

有機ポリイソシアネートとしては、ポリウレタンの分野において公知の化合物を特に制限なく使用できる。有機ポリイソシアネートとしては、たとえば、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、エチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加m-キシリレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類等があげられる。これらは1種で用いても、2

種以上を混合しても差し支えない。

有機ポリイソシアネートとしては、上記ジイソシアネート化合物のほかに、3官能以上の多官能ポリイソシアネート化合物も使用可能である。多官能性のイソシアネート化合物としては、デスマジュールーN（バイエル社）や商品名デュラネート（旭化成工業製）として一連のジイソシアネートアダクト体化合物が市販されている。

ポリオール化合物としては、ポリウレタンの技術分野において通常ポリオール化合物として用いられているものがあげられる。ポリオール化合物としては、たとえば、以下の高分子量ポリオールを例示できる。

#### ①ポリエーテルポリオール

ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの1種又は2種以上にプロピレンオキサイドを付加して得られるポリオキシプロピレンポリオール類、エチレンオキサイドを付加して得られるポリオキシエチレンポリオール類、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等を付加して得られるポリオール類、および、前記多価アルコールにテトラヒドロフランを開環重合により付加して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール類が例示できる。上述の環状エーテルを2種以上使用した共重合体も使用可能である。

#### ②ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールあるいはその他の低分子量多価アルコールの1種又は2種以上とグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸あるいはその他の低分子

ジカルボン酸やオリゴマー酸の1種又は2種以上との縮合重合体、プロピオラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン等の環状エステル類の開環重合体等のポリオール類が例示できる。ポリエステルポリオールとしては、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンポリオールがその代表例としてあげられる。

#### ③ポリカーボネートポリオール

ポリカーボネートポリオールとしては、ポリカプロラクトンのようなポリエスルグリコールとアルキレンカーボネートとの反応物などで例示されるポリエスルポリカーボネートポリオール、エチレンカーボネートを多価アルコールと反応させ、次いでえられた反応混合物を有機ジカルボン酸と反応させたポリエスルポリカーボネートポリオール、ポリヒドキシル化合物とアリールカーボネートとのエステル交換反応により得られるものなどがあげられる。

#### ④アクリルポリオール

アクリル共重合体において、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシブチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシペンチル等のアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル又はメタクリル酸の同様なヒドロキシアルキルエステル、さらにグリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールのアクリル酸モノエステル又はこれらと同様なメタクリル酸モノエステル、N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミド等の水酸基を有するモノエチレン性不飽和モノマーを共重合モノマー等の1分子中に2以上の水酸基を有するアクリルポリールが使用できる。

なお、アクリルポリオールとしては、テレケリックアクリルポリオールも使用可能である。かかるテレケリックアクリルポリオールは、アルコール化合物の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルを含む不飽和单量体を有機スルホン酸化合物の存在下に、有機過酸化物含有開始剤により重合して得られる水酸基含有アクリル系重合体である。アルコール化合物としてはメタノール、エタノール等の脂肪族ないし脂環式アルコール類が好ましく、アルコール化合物として单官能のアルコールを使用すると得られる活性水素基含有アクリル系重合体は実質的に2官能となり、アルコール化合物としてジオールを使用すると活性水素基含有アクリ

ル系重合体は実質的に4官能となる。

##### ⑤その他のポリオール

その他、フェノールレジンポリオール、エポキシポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、ポリエステルーポリエーテルポリオール、アクリロニトリルやスチレン等の重合体をビニル付かないし分散せしめたポリマーポリオール、ウレア分散ポリオール、カーボネートポリオール等が本発明のポリオールとして使用することが可能である。また、これらのポリオール化合物をp-アミノ安息香酸と縮合し、活性水素基を芳香族アミノ基としたポリオール化合物も使用可能である。

これら高分子量ポリオールの数平均分子量は、特に限定するものではないが、得られるポリウレタンの弾性特性等の観点から、500～2000程度であることが望ましい。高分子量ポリオールの数平均分子量が500未満であると、これを用いて得られるポリウレタンは十分な弾性特性を有さず、また脆いポリマーとなり磨耗し易くなるため、研磨パッドの寿命の観点からも好ましくない。一方、数平均分子量が2000を超えると、これを用いて得られるポリウレタンをマトリックスとする研磨層が軟らかくなり、十分に満足のいくプラナリティーが得られない場合がある。

また、ポリオール化合物としては、上述した高分子量ポリオールの他に、ポリエステルポリオールで例示した低分子量ポリオールを併用してもよい。これらポリオール化合物は1種で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。また、ポリオール化合物中の、高分子量ポリオールと低分子量ポリオールの比は、特に限定されるものではなく、これらから製造されるポリウレタンについて研磨パッドの研磨層に要求される特性により決められる。

本発明の別の研磨パッドでは、前記ポリオール化合物に、水溶性高分子ポリオールを含有させ、ポリウレタンを前記膨潤度に調整するのが好ましい。なお、水溶性高分子ポリオールにおける、「水溶性」の定義は、高分子ポリオールが同容量の水と完全に混ざり合う性質を有することをいう。水溶性高分子ポリオールとしては、前記例示の高分子ポリオールのなかでは、たとえば、ポリエチレングリコールがあげられる。前記例示以外の水溶性高分子ポリオールとしては、スルホ

ン酸（塩）基を有する二塩基酸（例えば、5-(テトラ-n-ブチルホスホニウム)スルホイソフタル酸）等のイオン性基を有するモノマーを共重合したポリエステルポリオールなどがあげられる。

全ポリオール化合物中の水溶性高分子ポリオールの割合は特に制限されないが、1～70重量%程度の範囲が望ましい。水溶性高分子ポリオールの割合が少ないと得られるポリウレタンの膨潤度が小さくなり、スラリー供給下における湿潤環境でも十分に膨潤せず、研磨層表面が十分軟らかくならず、スクラッチの原因となるおそれがあるため、水溶性高分子ポリオールの割合は1重量%以上、さらには5重量%以上、特に10重量%以上であるのが好ましい。一方、水溶性高分子ポリオールの割合が多くなると、ポリウレタンの膨潤度が大きくなり、スラリー供給下における湿潤環境で表面のみならず内部まで湿潤が進行して、研磨層全体が軟らかくなり、プラナリティーの向上が不十分となる傾向があるため、水溶性高分子ポリオールの割合は70重量%以下、さらには65重量%以下、特に60重量%以下であるのが好ましい。

また、本発明の別の研磨パッドでは、前記したように得られるポリウレタンの耐加水分解性を考慮して、ポリオール化合物としては、エーテル系ポリオールを用いることが好ましい。さらに、得られるポリウレタンの水に対する濡れ性を最適な接触角を有する領域まで向上させるために、ポリオール成分としてエーテル系水溶性グリコールを含むことが望ましい。なお、エーテル系水溶性グリコールとは、分子内にエーテル結合を有し、かつ同容量の水と完全に混ざり合う性質を有するグリコールを言う。エーテル系水溶性グリコールとしては、前記例示のポリオールないし多価アルコールに例示の化合物中のポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの使用が好適である。これら水溶性グリコールは、1種だけ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。3官能以上の多官能成分を併用してもよい。

全ポリオール化合物中のエーテル系水溶性グリコールの割合は、特に限定されないが、1～85重量%程度の範囲が望ましい。水溶性グリコールの割合が少ないと、ポリウレタンの濡れ性が不十分となり（水に対する接触角が大きくなり）、研磨速度が小さかったり、均一な研磨ができなかったり、さらにはスクラ

ッチの原因となるおそれがあるため、エーテル系水溶性グリコールの割合は、1重量%以上、さらには5重量%以上、特に8重量%以上であることが好ましい。一方、エーテル系水溶性グリコールの割合が多くなると、ポリウレタンの濡れ性が大きくなりすぎ（水に対する接触角が小さくなり）、研磨速度が安定しなくなるおそれがあるため、エーテル系水溶性グリコールの割合は、85重量%以下、さらには80重量%以下、特に70重量%以下であることが好ましい。

鎖延長剤は少なくとも2以上の活性水素基を有する有機化合物であり、活性水素基としては水酸基、第1級もしくは第2級アミノ基、チオール基（SH）などが例示される。また、鎖延長剤は分子量が500程度以下の化合物である。具体的には上述した低分子量ポリオール、4, 4' -メチレンビス（o-クロロアニリン）、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4' -メチレンビス（2, 3-ジクロロアニリン）、ジシクロヘキシルメタン-4, 4' -ジアミン等の芳香族または脂環族ジアミン類、1, 4-ビスヒドロキシエトキシベンゼン（キュアミンH（イハラケミカル社製））、m-キシリレンジオール（三菱ガス化学社製）等の芳香族系ジオール類等を例示できる。これら鎖延長剤は1種で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

本発明における有機ポリイソシアネート、ポリオール化合物、鎖延長剤の比は、各々の分子量やこれらから製造されるポリウレタン（研磨層）の所望物性などにより種々変化させることができる。所望する研磨特性を有する研磨パッドを得るためにには、ポリオール化合物と鎖延長剤の合計官能基（水酸基、アミノ基等の活性水素基の合計）数に対する有機ポリイソシアネートのイソシアネート基数は0.95～1.15の範囲が望ましく、好ましくは、0.99～1.10であることがより望ましい。なお、ポリオール化合物中の、高分子量成分と低分子量成分の比は、これらから製造される微発泡ポリウレタンに要求される特性により決められる。

ポリウレタン及び研磨パッドの製造方法は、特に制限されず、前記記載の方法を採用することができる。

なお、本発明の別の研磨パッドにおいて、シリコン系界面活性剤の添加量は、ポリウレタン原料（第1成分および第2成分の合計量）に対して0.1～5重量

%であることが好ましい。0.1重量%未満では気泡の微細な発泡体が得られない場合がある。かかる観点から、シリコン系界面活性剤の添加量は1重量%以上とするのが好ましい。一方、5重量%を超えると微発泡ポリウレタン中のセル数が多くなり、高硬度の微発泡ポリウレタンを得難い。また研磨層の強度が低下し、研磨において平坦化特性が低下する。かかる観点から、シリコン系界面活性剤の添加量は5重量%以下とするのが好ましい。

### 実施例

以下、実施例により、この発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により特に制限されるものではない。

#### 〔実施例9〕

##### 参考例9-1

###### (ポリウレタンブロックの作製)

容器にトルエンジイソシアネート(2,4-体/2, 6-体=80/20の混合物:以下、TDIと略す)1566重量部、4,4'-ジシクロヘキシルメタジイソシアネート(以下、HMDIと略す)786重量部、数平均分子量が844のポリテトラメチレングリコール(以下、PTMGと略す)790重量部、数平均分子量が600のポリエチレングリコール(以下、PEGと略す)1310重量部、ジエチレングリコール(以下、DEGと略す)331重量部を入れ、80°Cで120分間、加熱攪拌し、イソシアネート末端のプレポリマーを得た。このプレポリマー混合物を減圧脱泡した後、80°Cに調整しておき、攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいた4,4'-メチレンビス(オクロロアミニン)(以下、MBOCAと略す)1520重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、無発泡ポリウレタンブロックを作製した。

###### (膨潤度の測定)

得られたポリウレタンブロックから、厚さ2mmの20mm×20mm角の資料片を切り出し、20°CのpH1.1の水酸化カリウム水溶液に24時間浸漬して、下記式により膨潤度を求めたところ、膨潤度は7.5%であった。

$$\text{膨潤度} (\%) = [ \{ (\text{24時間後重量}) - (\text{元の重量}) \} / (\text{元の重量}) ] \times 100$$

### 実施例 9-1-A

#### (微発泡ポリウレタンブロックの作製)

参考例 9-1 と同様に、イソシアネート末端プレポリマーを作製した。その後、このプレポリマーに、シリコン界面活性剤（東レダウコーニングシリコーン社製、SH-192：以下、SH-192 と略す）210重量部を入れて混合し、80°Cに温度調整した。攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを1520重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、微発泡ポリウレタンブロック（セル径40 μm）を作製した。得られた微発泡ポリウレタンの密度は、0.75 g/cm³であった。なお、密度の測定は、JIS K 7222（発泡プラスチック及びゴム 見掛け密度の測定）に準じて行った。

#### (貯蔵弾性率の測定)

次に、この微発泡ポリウレタンブロックを約50°Cに加熱しながら、スライサー（アミテック社製、VGW-125）にて、厚さ1.27 mmにスライスし、研磨シートを得た。このシートから5 mm幅の短冊を切り出し、貯蔵弾性率を測定したところ、325 MPa であった。

弾性率の測定方法は、動的粘弾性測定装置 Rheogel-E4000（ユーピーエム社製）で引っ張り試験用治具を用い、正弦波振動を加え、周波数1 Hzで測定した。温度依存性モードで、-20°Cから80°Cまで測定し、40°Cでの貯蔵弾性率を弾性率とした。

#### (研磨パッドの作製)

得られた研磨シートに両面テープ（積水化学工業製、ダブルタックテープ #5782）を貼り合わせ、研磨パッドを完成させた。得られた研磨パッドの研磨特性の評価は、CMP研磨装置（岡本工作機械社製、SPP-600S）を用いて行った。研磨条件は、スラリーとして、pH 11に調整されたシリカスラリー（

フジミインコーポレーテット社製、RD97001) を150g／分の流量で流しながら、研磨荷重350g／cm<sup>2</sup>、研磨パッド回転数35rpm、ウエハ回転数33rpmにて行った。

(プラナリティー)

プラナリティーの評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜を0.5μm堆積させた後、L/S(ライン・アンド・スペース)=25μm/5μm及び、L/S=5μm/25μmのパターンニングを行い、さらに酸化膜(TEOS)を1μm堆積させて、初期段差0.5μmのパターン付きウエハを作成する。このウエハを上述研磨条件にて研磨を行って、グローバル段差が2000Å以下になる時の、25μmスペースの底部分の削れ量を測定することで評価した。得られた研磨パッドのプラナリティーは、75nmであった。プラナリティーは値が小さいほど、優れていると言える。

(スクラッチ)

スクラッチの評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1μm堆積したものを行い、上述研磨条件にて熱酸化膜が0.5μmになるまで研磨を行った後、ウエハを洗浄、乾燥し、KLA(ケーエルエー・テクニカル社製、KLA2112)によって、マイクロスクラッチを測定することで評価した。スクラッチは、ウエハ1枚に10個見られた。

(研磨速度)

研磨速度の評価は、6インチシリコンウエハに熱酸化膜が1μm堆積したものを行い、上述研磨条件にて熱酸化膜が0.5μmになるまで研磨を行い、その際の研磨時間から研磨速度を求めた。得られた研磨パッドの研磨速度は、115nm／分であった。研磨速度は値が大きいほど、優れていると言える。

実施例9-1-B

参考例9-1で得た無発泡ポリウレタンブロックから、実施例9-1-Aと同様に研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。また、この無発泡ポリウレタンについて、実施例9-1-Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は、1.18g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの貯蔵弾性率は970MPaであった。

## 参考例 9－2

### (ポリウレタンブロックの作製)

容器にTDIを1566重量部、HMDIを786重量部、数平均分子量が844のPTMGを1580重量部、数平均分子量が600のPEGを749重量部、DEGを331重量部入れ、80°Cで120分間、加熱攪拌し、イソシアネート末端のプレポリマーを得た。このプレポリマー混合物を減圧脱泡した後、80°Cに調整しておき、攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを1520重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オーブンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、無発泡ポリウレタンブロックを作製した。得られた無発泡ポリウレタンブロックの膨潤度を参考例9－1と同様にして測定したところ、2.8%であった。

## 実施例 9－2－A

### (微発泡ポリウレタンブロックの作製および評価)

参考例9－2と同様に、イソシアネート末端プレポリマーを作製した。その後、このプレポリマーに、SH-192を210重量部入れて混合し、80°Cに温度調整した。攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを1520重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オーブンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、微発泡ポリウレタンブロック（セル径40μm）を作製した。得られた微発泡ポリウレタンについて、実施例9－1－Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は、0.74g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの貯蔵弾性率は、310MPaであった。

実施例9－1－Aと同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。

## 実施例 9－2－B

参考例9－2で得た無発泡ポリウレタンブロックから、実施例9－1－Aと同様に研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。また、この無発泡ポリウレタンについて、実施例9－1－Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は、1.17g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの貯蔵弾性率は929MPaであった。

### 参考例 9-3

#### (ポリウレタンブロックの作製)

容器にポリエーテル系プレポリマー（ユニロイヤル社製、アジプレンL-325；イソシアネート基濃度2.22 meq/g）500重量部を入れ、減圧脱泡した。ここに、攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを145重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い無発泡ポリウレタンブロックを得た。得られた無発泡ポリウレタンブロックの膨潤度を参考例9-1と同様にして測定したところ、1.8%であった。

### 比較例 9-1-A

#### (微小中空体含有ポリウレタンブロックの作製および評価)

容器にポリエーテル系プレポリマー（ユニロイヤル社製 アジプレンL-325；イソシアネート基濃度 2.22 meq/g）500重量部とエクスパンセル551DE（塩化ビニリデンとアクリロニトリルの共重合体からなる微小中空体；日本フィライト社製）13重量部を混合し、減圧脱泡した。ここに、攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを145重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い微小中空体含有ポリウレタンブロック（セル径40 μm）を得た。微小中空体含有ポリウレタンについて、実施例9-1-Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は、0.75 g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの弾性率は、268 MPaであった。また実施例9-1-Aと同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。

### 比較例 9-1-B

参考例9-3で得た無発泡ポリウレタンブロックから、実施例9-1-Aと同様に研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。また、この無発泡ポリウレタンについて、実施例9-1-Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は1.19 g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの貯蔵弾性率は750 MPaであった。

### 参考例 9-4

## (ポリウレタンブロックの作製)

容器にTDIを1566重量部、HMDIを786重量部、数平均分子量が844のPTMGを318重量部、数平均分子量が1000のPEGを2623重量部、DEGを318重量部入れ、80°Cで120分間、加熱攪拌し、イソシアネート末端のプレポリマーを得た。このプレポリマー混合物を減圧脱泡した後、80°Cに調整しておき、攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを1520重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、無発泡ポリウレタンブロックを作製した。得られた無発泡ポリウレタンブロックの膨潤度を参考例9-1と同様にして測定したところ、17.4%であった。

## 比較例9-2-A

## (微発泡ポリウレタンブロックの作製および評価)

参考例9-4と同様に、イソシアネート末端プレポリマーを作製した。その後、このプレポリマーに、SH-192を190重量部入れて混合し、80°Cに温度調整した。攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを1520重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い、微発泡ポリウレタンブロック（セル径40μm）を作製した。得られた微発泡ポリウレタンについて、実施例9-1-Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は、0.84g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの貯蔵弾性率は、271MPaであった。実施例9-1-Aと同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。

## 比較例9-2-B

参考例9-4で得た無発泡ポリウレタンブロックから、実施例9-1-Aと同様に研磨パッドを作製し、研磨特性を評価した。結果を表9に示す。また、この無発泡ポリウレタンについて、実施例9-1-Aと同様に密度と貯蔵弾性率を測定したところ、密度は、1.18g/cm<sup>3</sup>で、研磨シートの貯蔵弾性率は、754MPaであった。

〔表9〕

		膨潤度 (%)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	貯藏弾性率 (MPa)	プラナティー (nm)	スクラッチ (個)	研磨速度 (nm/分)
	A	微発泡	7.5	0.75	325	75	10
実施例9-1	B	無発泡	1.18	970	40	58	35
実施例9-2	A	微発泡	2.8	0.74	310	75	14
	B	無発泡		1.17	929	45	50
比較例9-1	A	微小中空	1.8	0.75	268	100	90
	B	無発泡		1.19	750	55	380
比較例9-2	A	微発泡	17.4	0.84	271	120	8
	B	無発泡		1.18	754	95	15
							45

表9から明かなように、本発明により得られた研磨パッドは、プラナリティー向上とスクラッチ低減を両立している。さらに微発泡としたものは研磨速度も満足している。

#### [実施例 10]

##### <評価方法>

###### (接触角の測定)

発泡ポリウレタンを0.2mm厚の四フッ化エチレン樹脂テープ（ニチアス株式会社製 ナフロンテープTOMBO 9001）2枚に挟み、さらにこれを1mm厚の鉄板2枚の間に挟んでヒートプレス機により、約100μmの厚みのフィルムに成形した。温度は215°Cでプレス圧は5MPaで行った。このフィルムを用いて、水に対する接触角を協和界面科学株式会社製 接触角計CA-X型を用いて、液滴法により測定した。測定温度は25°C、湿度60%で、滴下1分後の測定値を採用した。

###### (研磨特性)

研磨パッドの研磨特性の評価は、CMP研磨装置SPP-600S（岡本工作機械社製）を用いて行った。研磨条件は、スラリーとして、pH11に調整されたシリカスラリーRD97001（フジミインコーポレーテッド社製）を150g／分の流量で流しながら、研磨荷重350g/cm<sup>2</sup>、研磨パッド回転数35rpm、ウエハ回転数33rpmにて行った。研磨特性は、以下に示す面内均一性、平均研磨速度、研磨速度安定性、スクラッチを評価した。

###### (面内均一性)

6インチシリコンウェハに熱酸化膜が1μm堆積したものを用い、5分間、上述研磨条件にて研磨を行った後、ウェハの面内膜厚28点を測定し、下記式により求めた。面内均一性は値が小さい程、均一性が優れていると評価できる。

$$\text{面内均一性} (\%) = \{ (\text{最大膜厚} - \text{最小膜厚}) / (2 \times \text{平均膜厚}) \} \times 100$$

###### (平均研磨速度)

6インチシリコンウェハに熱酸化膜が1μm堆積したものを用い、上述研磨条件にて5分間研磨を行い、その際の削れ量から平均研磨速度を求めた。平均研磨

速度は値が大きいほど、優れていると評価できる。

(研磨速度安定性)

6インチシリコンウェハに熱酸化膜が $1 \mu\text{m}$ 堆積したものを用い、上述研磨条件にて1分間の研磨を連続5回行い、1回毎の研磨速度を求め、下記式により研磨速度安定性を求めた。研磨速度安定性は、値が小さいほど優れているといえる。

$$\text{研磨速度安定性 (\%)} = \{ (\text{最大研磨速度}) - (\text{最小研磨速度}) \} / (\text{平均研磨速度}) \times 100$$

(スクラッチ)

スクラッチの評価は、6インチシリコンウェハに熱酸化膜が $1 \mu\text{m}$ 堆積したものを用い、上述研磨条件にて5分間研磨を行った後、ウェハを洗浄、乾燥し、KLA（ケーエルエー・テンコール社製 KLA 2112）によって、マイクロスクラッチを測定した。スクラッチは値が小さいほど、優れた研磨層材料であると評価できる。

(実施例 10-1)

<研磨層材料の製造>

容器にトルエンジイソシアネート(2, 4-体/2, 6-体=80/20の混合物: 以下、TDIと略す) 1566重量部、4, 4'-ジシクロヘキシルメタジイソシアネート(以下、HMDIと略す) 786重量部、数平均分子量が1006のポリテトラメチレングリコール(以下、PTMGと略す) 1509重量部、数平均分子量が1000のポリエチレングリコール(以下、PEGと略す) 1500重量部、ジエチレングリコール(以下、DEGと略す) 318重量部を入れ、80°Cで120分間、加熱攪拌し、イソシアネート末端のプレポリマーを得た。ここにシリコン界面活性剤SH-192(東レダウコーニングシリコン社製) 210重量部を入れて混合し、80°Cに調整した。さらに、気泡を取り込むように、激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいた4, 4'-メチレンビス(オクロロアニリン)(以下、MBOCAと略す) 1520重量部を添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、

オーブンにて 110°C で、6 時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロック（セル径 40 μm）を作製した。

この発泡ポリウレタンブロックの密度は、0.85 g/cm<sup>3</sup> であった。なお、密度の測定は、JIS K 7222（発泡プラスチック及びゴム 見掛け密度の測定）に準じて行った。

また、別途、同組成のポリウレタンを重合し、次のようにして水に対する接触角を測定したところ、85° であった。

#### <研磨パッドの作製>

得られた研磨層構成材料である微細気泡の発泡ポリウレタンブロックを約 50 °C に加熱しながら、スライサー（アミテック社製 VGW-125）にて、厚さ 1.27 mm にスライスし、発泡ポリウレタンシートを得た。このシートを直径 610 mm の円形にカットし、シート表面に格子状（溝幅 2.0 mm、溝深さ 0.6 mm、溝ピッチ 1.5 mm）の溝加工を施したもの、同心円状（溝幅 0.3 mm、溝深さ 0.4 mm、溝ピッチ 1.5 mm）の溝加工を施したものを各々作製した。

溝加工を施した発泡ポリウレタンシートに各々、両面テープ（積水化学工業製 ダブルタックテープ #5782）を貼り合わせ、研磨パッドサンプルを完成させた。得られた研磨パッドの評価結果は、表 10 に示した。

#### (実施例 10-2)

実施例 10-1において、TDI を 1566 重量部、HMDI を 786 重量部、数平均分子量が 1006 の PTMG を 785 重量部、数平均分子量が 600 の PEG を 1404 重量部、DEG を 331 重量部を用いてイソシアネート末端ブレポリマーを作り、MBOCA を 1500 重量部にした以外は、実施例 10-1 と同様にして、発泡ポリウレタンブロック（セル径 40 μm）を得た。得られた発泡ポリウレタンブロックの密度は、0.78 g/cm<sup>3</sup> であった。

また、実施例 10-1 と同様に、このポリウレタン組成での接触角を測定したところ、79° であった。

実施例 10-1 と同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性評価を行った。その結果を表 10 に示す。

## (実施例10-3)

容器にポリエーテル系プレポリマー（ユニロイヤル社製 アジプレンL-325；イソシアネート基濃度 2.22 meq/g）500重量部とSH192を19重量部とを混合し、80°Cに調整した。ここに、気泡を取り込むように激しく攪拌しながら、予め120°Cで溶融させておいたMBOCAを145重量部添加した。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて110°Cで、6時間ポストキュアを行い発泡ポリウレタンブロック（セル径35 μm）を得た。この発泡ポリウレタンブロックの密度は、0.86 g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例10-1と同様に、このポリウレタン組成での接触角を測定したところ、90°であった。なお、アジプレンL-325の組成を、プロトンNMRを用いて分析したところ、1重量部あたり、ポリオール成分として、数平均分子量1000のPTMGがおよそ0.539重量部、DEGがおよそ0.057重量部含まれることが分かった。

実施例10-1と同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性評価を行った。その結果を表10に示す。

## (比較例10-1)

実施例10-1において、TDIを1566重量部、HMDIを786重量部、数平均分子量が1006のPTMGを302重量部、数平均分子量が1000のPEGを2700重量部、DEGを318重量部を用いてイソシアネート末端プレポリマーを作り、MBOCAを1520重量部にした以外は、実施例10-1と同様にして、発泡ポリウレタンブロック（セル径40 μm）を得た。得られた発泡ポリウレタンブロックの密度は、0.85 g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例10-1と同様に、このポリウレタン組成での接触角を測定したところ、69°であった。

実施例10-1と同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性評価を行った。その結果を表10に示す。

## (比較例10-2)

実施例10-1において、TDIを1566重量部、HMDIを786重量部

、数平均分子量が 1 0 0 6 の P T M G を 3 6 2 2 重量部を用いてイソシアネート末端プレポリマーを作り、M B O C A を 2 1 3 6 重量部にした以外は、実施例 1 0 - 1 と同様にして、発泡ポリウレタンブロック（セル径 4 0  $\mu$  m）を得た。得られた発泡ポリウレタンブロックの密度は、0.84 g / cm<sup>3</sup> であった。

実施例 1 0 - 1 と同様に、このポリウレタン組成での接触角を測定したところ、97° であった。

実施例 1 0 - 1 と同様に、研磨パッドを作製し、研磨特性評価を行った。その結果を表 1 0 に示す。

〔表10〕

	接触角 (°)	溝形状	面内均一性 (%)	平均研磨速度 (nm/分)	研磨速度安定性 (%)	スクラッチ (個)
実施例10-1	85	格子	8.0	110	7.3	20
		同心円	8.0	107	7.5	28
実施例10-2	79	格子	7.5	120	8.3	15
		同心円	7.5	123	8.1	12
実施例10-3	90	格子	8.0	110	7.3	38
		同心円	8.5	113	7.1	35
比較例10-1	69	格子	7.0	120	13.3	20
		同心円	7.5	110	14.5	12
比較例10-2	97	格子	11.0	85	11.8	122
		同心円	10.5	85	11.8	110

表10から明らかなように、本発明により、研磨対象物を均一に研磨し、スクラッチもなく、満足できる研磨速度を安定して維持できる研磨パッドが得られた。また、これら研磨特性は、研磨パッド表面の形状の違い（溝加工の違い）より、研磨層を形成する高分子材料の水に対する接触角に依存していることが分かる。

### < [III] 研磨パッド>

本発明の別の研磨パッドにおける独立気泡タイプのクッション層の構成材料は、水に対する膨潤率が本発明に示す範囲であれば、限定されるものではない。具体的には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、シリコーンポリマーなどが挙げられる。

また、本発明における独立気泡タイプのクッション層内の各発泡体の平均気泡径・単位面積当たりの気泡数などは、特に限定されるものではなく、研磨対象物や研磨条件により必要とされるクッション層の特性に応じて適宜設定される。

独立気泡タイプの発泡体を得る方法としては、水に対する膨潤率が本発明に示す範囲となる発泡体が得られれば、限定されるものではない。一般的には、CO<sub>2</sub>などの低分子ガスを所定の温度、圧力で樹脂中に溶解させた後、急激な減圧・昇温操作により溶解ガスを過飽和状態にさせ樹脂中に気泡を発生させるような物理発泡法、低沸点の有機化合物を重合性の樹脂原料に混合し、発泡と同時に硬化させる方法、樹脂原料に化学発泡剤（反応物質）を混練した後、所定の温度条件で分解反応させ、CO<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>などのガスを発生させ樹脂中に気泡を発生させる化学発泡法、溶融樹脂やプレポリマーを機械的に攪拌し気泡を含有させ、冷却して固化させるか、重合反応により固化させて気泡を強制的に閉じこめる機械発泡法などが公知であり、本発明の研磨パッドのクッション層の製造に使用可能である。

クッション層を構成する非発泡樹脂材料としては、特に限定されるものではなく、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂などが使用可能である。

かかる非発泡樹脂材料としては、ヒステリシスの小さなゴム弾性、並びにゴム

状弹性体の圧縮特性を有する樹脂の使用が好ましく、例えば、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレンーエチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、アクリルニトリルーブタジエン共重合体、ポリウレタンエラストマー、エピクロルヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、シリコーンゴム、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ウレタン系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーや印刷材料で用いられるクッション性を有する感光性樹脂等が挙げられる。

本発明におけるクッション層構成材料の硬度は、ショアA硬度にて10～75であることが好ましく、さらに好ましくは20～65である。クッション層構成材料のショアA硬度が10未満の場合にはウエハーの周辺部の削り残り（縁ダレ）や平坦性に問題を生じ、75より大きいと均一性に問題を生じる。

本発明におけるクッション層構成材料の圧縮率は1.5%～30%であることが好ましく、さらに好ましくは3.5～15%である。クッション層構成材料の圧縮率が1.5%未満の場合には均一性に問題を生じ、30%を超える場合には、ウエハーの周辺部の削り残り（縁ダレ）や平坦性に問題を生じる。

本発明の研磨パッドのクッション層構成材料の圧縮回復率は70%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上である。クッション層構成材料の圧縮回復率が70%未満の場合には、研磨レートの安定性に問題を生じる。

本発明の研磨パッドを構成する研磨層の厚みは、特に限定されるものではないが、一般的には0.8～2mmであり、クッション層の厚みは0.5～5mmであることが望ましい。

本発明におけるクッション層は、厚み精度を高めるために、バフ加工を行ったものであることが好ましい。

本発明におけるクッション層は、研磨層と積層する場合、クッション層の表面に接着層をコートして積層してもよく、または両面テープを用いて接着、積層してもよい。また、クッション層を構成する材料自体が加熱や光の照射により接着性を発現するものであれば、別途接着剤を使用することなくクッション層を直接

研磨層に積層し、加熱もしくは光照射等により接着してもよい。

本発明の研磨パッドをクッション層にてプラテンに接着する場合、クッション層の表面に接着層をコートして接着してもよく、または両面テープを用いて接着してもよい。また、上記の研磨層との積層する場合と同様に、クッション層を構成する材料自体が加熱や光の照射により接着性を発現するものであれば、別途接着剤を使用することなくクッション層を直接プラテンと接着しても構わない。

クッション層を両面テープを用いて接着する場合、接着性を高めるために、クッション層の表面をコロナ放電処理などの表面処理を行うことは好ましい態様である。

本発明の研磨パッドにおいて、研磨層を構成する材料としては、公知の研磨層構成材料が限定なく使用可能であり、具体的には、ポリウレタン樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、これらのブレンド混合物、感光性樹脂等が例示される。これらの樹脂は発泡体であってもよく、非発泡樹脂であってもよい。研磨層構成樹脂は、クッション層より高硬度、低圧縮率のものの使用が好ましい。

上記の研磨層構成樹脂のなかでもポリウレタン樹脂の使用が、研磨特性が優れている点でより好ましく、前記記載の独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体を用いることが特に好ましい。独立気泡タイプのポリウレタン樹脂発泡体及び研磨パッドの製造方法は前記記載の方法による。

### 実施例

以下、実施例により、この発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により特に制限されるものではない。

#### [実施例 1 1]

#### <評価方法>

##### (水に対する膨潤率)

1. 5 cm × 5. 0 cm のクッション層構成材料のサンプルを 50 °C、24 h で乾燥を行い、乾燥剤の入った容器内で放冷した後、サンプルの重量を精密天秤にて測定した。次にこのサンプルを蒸留水中に浸漬し、20 °Cにて 24 時間浸

漬・放置した後、サンプルを取り出し、表面の水分をふき取り、サンプルの重量を精密天秤にて測定した。これらの重量の値を用い、下記式にて膨潤率を算出した。

$$\text{膨潤率 (w t \%)} = [(\text{浸漬後の重量} - \text{浸漬前の重量}) / \text{浸漬前の重量}] \times 100$$

(硬度)

J I S K 6 2 5 3に準じて、厚み6 mm以上のサンプルをショアA硬度計を用いて測定を行った。

(圧縮率、圧縮回復率)

加工後のクッション層を直径3 mmの円筒状の圧子を利用し、S I I 社製TM Aにて25 °CにてT 1 ~ T 3を測定し、下記式にて求めた。

$$\text{圧縮率 (\%)} = [(T_1 - T_2) / T_1] \times 100$$

$$\text{圧縮回復率 (\%)} = [(T_3 - T_2) / (T_1 - T_2)] \times 100$$

T 1 : 無負荷状態から30 kPa (300 g/cm<sup>2</sup>) の応力の負荷を60秒保持したときのシートの厚み

T 2 : T 1 の状態から180 kPa の応力の負荷を60秒保持したときのシートの厚み

T 3 : T 2 の状態から荷重を除き60秒放置後、再び、30 kPa の応力の負荷を60秒保持したときのシートの厚み

(研磨特性の評価)

研磨装置としてS P P 6 0 0 S (岡本工作機械社製) を用い、作製した研磨パッドを用いて、研磨特性の評価を行った。研磨レートは、8インチのシリコンウエハーに熱酸化膜を1 μm 製膜したものを、約0.5 μm 研磨して、このときの時間から算出した。酸化膜の膜厚測定には、干渉式膜厚測定装置(大塚電子社製)を用いた。均一性は、上記で研磨したウエハーの研磨面14カ所についてR<sub>max</sub>、R<sub>min</sub>を触針計を用いて測定し、計算式

$$\text{均一性 (\%)} = 100 \times (R_{\max} - R_{\min}) / (R_{\max} + R_{\min})$$

により求めた。研磨条件としては、スラリーとして、シリカスラリーSS12 (

キャボット社製) を研磨中に流量  $150 \text{ ml}/\text{min}$  にて添加した。研磨条件は、研磨荷重が  $350 \text{ g}/\text{cm}^2$  、研磨定盤回転数が  $35 \text{ rpm}$  、ウエハー回転数が  $30 \text{ rpm}$  である。均一性は、数値が大きいほど優れた研磨パッドであるといえる。

研磨レートの安定性の評価は、上記と同様の研磨条件にて、8インチのシリコンウエハーに熱酸化膜を  $1 \mu \text{m}$  製膜したものを数枚用い、5分間研磨し、その後、新しいシリコンウエハーを用いて、約  $0.5 \mu \text{m}$  研磨して、このときの時間から研磨レートを算出することにより行った。研磨レートは、数値が大きいほど性能が優れた研磨パッドであるといえる。

#### [研磨層の作製]

容器にポリエーテル系ウレタンプレポリマー アジプレンL-325 (ユニローヤル社製) を3000重量部と、シリコーン系界面活性剤 SH192 (ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキル共重合体、東レダウコーニングシリコン(株)社製) を120重量部を入れ、攪拌機にて約  $900 \text{ rpm}$  で攪拌し発泡溶液を作り、その後、攪拌機を交換し、加熱溶融した硬化剤 (4, 4'-メチレンービス [2-クロロアニリン]) を770重量部を攪拌しながら投入する。約1分間攪拌した後、パン型のオープンモールドへ混合液を入れ、オープンにて  $110^\circ\text{C}$  にて6時間ポストキュアを行い、発泡ポリウレタンブロックを製作した。

次にこの発泡ポリウレタンブロックを、約  $50^\circ\text{C}$  に加熱しながらスライサー V GW-125 (アミテック社製) にて、厚さ  $1.27 \text{ mm}$  にスライスし、表面のバフ処理を行い、研磨層構成シートを得た。

#### [研磨パッドの作製]

##### (実施例 11-1)

上記にて作製した研磨層 (表面形状: パーフォレート) を用い、研磨面と反対の面に両面テープ (積水化学工業社製 ダブルタックテープ) を貼り、クッション層として、表面をバフがけ及びコロナ放電処理をしたポリエチレンフォーム (東レ社製、トーレペフ) (厚み  $1.27 \text{ mm}$ ) を貼り合わせ、クッション層の貼り合わせた面と反対の面にダブルタックテープを貼り合わせて研磨パッドを作製した。

## (実施例 1 1 - 2)

クッション層として、ポリマーとしてステレン-ブタジエン共重合体（J S R 製、S B R 1 5 0 7）を84重量部、モノマーとしてラウリルメタクリレートを10重量部、光開始剤としてベンジルジメチルケタール1重量部、可塑剤として液状イソプレンを5重量部配合し、2軸押出機にて溶融混合した後、Tダイにより押し出した。シートは厚さ $100\mu\text{m}$ のP E T フィルムに挟み込みロールでクッション層の厚さが1.27mmになるようにプレスし、未硬化のクッション層構成シートを成型した。

この未硬化のクッション層構成シートのP E T フィルムを剥がし、このシートの片面にサンプル1と同様の研磨層を載せ、反対面より紫外線により光硬化することにより貼り合わせた。クッション層の貼り合わせた面と反対の面に実施例1 1 - 1と同様の両面テープを貼り合わせ研磨パッドを作製した。

## (実施例 1 1 - 3)

クッション層として、天然ゴムの発泡体（クレハ スーパーソフト）を用いた以外は、実施例1 1 - 1と同様に研磨パッドを作製した。

## (実施例 1 1 - 4)

クッション層として、発泡倍率15倍のポリウレタンフォームを用いた以外は、実施例1 1 - 1と同様に研磨パッドを作製した。

## (比較例 1 1 - 1)

クッション層として、3.5デニールのポリエステル繊維を用いた目付量200g/m<sup>2</sup>の不織布に、水分散ポリウレタンエマルジョンを30wt%含浸させ、乾燥したものを用いた以外は実施例1 1 - 1と同様に研磨パッドを作製した。

〔表11〕

		実施例11-1	実施例11-2	実施例11-3	実施例11-4	比較例11-1
特性	クッション層 膨脹率(%)	14.3	0.2	24.8	9.6	41.8
	硬度(ショアA)	37	17	28	27	56
	圧縮率(%)	6.0	20.4	19.5	13.9	15.0
研磨パッド	圧縮回復率(%)	94	93	90	94	73
	研磨レート(A/min)	2100	2550	2200	2400	1900
評価結果	5分後の研磨レート (A/min)	2150	2510	2300	2350	2500
	均一性(%)	7.3	6.7	6.0	7.8	7.1

表11の結果から、水に対する膨潤率が40%以下であるクッション層を有する本発明の研磨パッドは、研磨レート、5分後の研磨レート、均一性のいずれにおいても優れており、研磨レートも安定しているが、水に対する膨潤率が40%を超える比較例の研磨パッドは、研磨レートにおいて満足できるものではなく、研磨レートの安定性に劣るものであった。

本発明の別の研磨パッドは、水に対する膨潤率が40%以下のクッション層を用いることにより、経時的な研磨レートの変化が少なく、生産性の高い研磨パッドである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の研磨パッドは、レンズ、反射ミラー等の光学材料やシリコンウエハー、ハードディスク用のガラス基板、アルミ基板、及び一般的な金属研磨加工等の高度の表面平坦性を要求される材料の平坦化加工を安定、かつ高い研磨効率で行うことが可能な研磨パッドとして使用可能である。本発明の研磨パッドは、特にシリコンウエハー、並びにその上に酸化物層、金属層等が形成されたデバイス（多層基板）を、さらにこれらの酸化物層や金属層を積層・形成する前に平坦化する工程での使用に好適である。また、本発明の研磨パッドは、スクラッチ（引掻き傷）、デチャックエラーの発生を抑制することができ、また長寿命である。このように、本発明により、研磨レートが高く、平坦性、均一性に優れる研磨パッドが得られる。

## 請求の範囲

1. 研磨層が独立気泡タイプの樹脂発泡体の半導体研磨パッドにおいて、前記研磨層の独立気泡の気泡数が 200 個／mm<sup>2</sup> 以上 600 個／mm<sup>2</sup> 以下であることを特徴とする研磨パッド。
2. 研磨層が独立気泡タイプの樹脂発泡体の半導体研磨パッドにおいて、前記研磨層の独立気泡の平均気泡径が 30 μm 以上 60 μm 以下であることを特徴とする研磨パッド。
3. 研磨層が独立気泡タイプの樹脂発泡体の半導体研磨パッドにおいて、前記研磨層の独立気泡の気泡数が 200 個／mm<sup>2</sup> 以上 600 個／mm<sup>2</sup> 以下であり、且つ、平均気泡径が 30 μm 以上 60 μm 以下であることを特徴とする研磨パッド。
4. 樹脂発泡体からなる研磨層を有し、前記研磨層の熱寸法変化率が 3 % 以下であることを特徴とする研磨パッド。
5. 樹脂発泡体からなる研磨層を有し、前記研磨層表面の動摩擦係数が 0.1 ～ 1.0 であることを特徴とする研磨パッド。
6. 樹脂層の研磨層を有する研磨パッドであって、前記研磨層は、pH 1.2 ～ 5 の水酸化カリウム水溶液 (40 °C) への 24 時間浸漬試験前後のテーパー摩耗試験による摩耗減量の差が 10 mg 以下であることを特徴とする研磨パッド。
7. 前記樹脂発泡体又は前記樹脂層の 40 °C での貯蔵弾性率が 270 MPa 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の研磨パッド。
8. 前記樹脂発泡体又は前記樹脂層がポリウレタン樹脂発泡体であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の研磨パッド。
9. 前記ポリウレタン樹脂発泡体の密度が 0.67 ～ 0.90 g/cm<sup>3</sup> であることを特徴とする請求項 8 に記載の研磨パッド。
10. 前記ポリウレタン樹脂発泡体が 0.05 wt % から 5 wt % のシリコーン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の研磨パッド。
11. 前記シリコーン系界面活性剤が、ポリアルキルシロキサンとポリエーテルの共重合体であることを特徴とする請求項 10 に記載の研磨パッド。

12. 前記研磨層の硬さが、D型ゴム硬度計にて45以上65未満であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の研磨パッド。
13. 前記研磨層の圧縮率が、0.5%以上5%以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の研磨パッド。
14. 前記研磨層には、該研磨層よりも柔らかいクッション層が積層されて少なくとも2層の構成となっていることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の研磨パッド。
15. 前記クッション層が、ウレタン含浸ポリエステル不織布、ポリウレタン発泡体、又はポリエチレン発泡体から選択されるものである請求項14に記載の研磨パッド。
16. 請求項1～15のいずれかに記載の研磨パッドを回転させつつ半導体ウェハに当接させ、研磨層と半導体ウェハの間に研磨剤を供給しつつ研磨する半導体ウェハの研磨方法。
17. 前記研磨層は、シリコーン系界面活性剤を0.05wt%～5wt%含有するポリウレタン樹脂発泡体である請求項16に記載の半導体ウェハの研磨方法。
18. イソシアネート基含有化合物を含む第1成分もしくは活性水素基含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して0.05～5wt%添加し、さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させるポリウレタン樹脂発泡体を製造する工程を含むことを特徴とする請求項10又は11に記載の研磨パッドの製造方法。
19. 発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法であって、イソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加し、非反応性気体の存在下に攪拌して気泡分散液とする攪拌工程、前記気泡分散液に鎖延長剤を添加して混合し、発泡反応液とする混合工程、前記発泡反応液を反応硬化させる硬化工程を有し、前記イソシアネート末端プレポリマーのイソシアネートモノマー含有率が20重量%以下である発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法。

20. 前記イソシアネート末端プレポリマーは、イソシアネート成分として脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートの少なくとも1種（第1イソシアネート成分）と芳香族ジイソシアネート（第2イソシアネート成分）を使用したものであり、前記イソシアネートモノマー中の比が前記第1イソシアネート成分／第2イソシアネート成分=0.5～3.2（重量比）である請求項19に記載の発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法。

21. 前記第1イソシアネート成分が4,4'-ジシクロヘキシリメタンジイソシアネートであり、前記第2イソシアネート成分がトルエンジイソシアネートである請求項20に記載の発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法。

22. 前記攪拌工程におけるシリコン系界面活性剤の添加量が0.05～5wt%であることを特徴とする請求項19～21のいずれかに記載の発泡ポリウレタン研磨パッドの製造方法。

23. 有機ポリイソシアネート、ポリオール及び硬化剤からなるポリウレタンを主な構成素材としてなる研磨パッドであって、前記硬化剤の主成分が4,4'-メチレンビス(օ-クロロアニリン)であり、且つ、前記ポリオールが、数平均分子量が500～1600であり、且つ、分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）が1.9未満であるポリテトラメチレングリコールを含んでなることを特徴とする研磨パッド。

24. 高分子材料をマトリックス材料とする研磨層を含有する研磨パッドにおいて、高分子材料の膨潤度が、20℃のpH11の水酸化ナトリウム水溶液に24時間浸漬したとき、2～15%であることを特徴とする研磨パッド。

25. 前記高分子材料がポリウレタンであり、ポリウレタンの構成成分であるポリオール化合物として、水溶性高分子ポリオールを含有することを特徴とする請求項24に記載の研磨パッド。

26. 高分子材料をマトリックス材料とする研磨層を有し、水に対する前記高分子材料の接触角が70～95°であることを特徴とする研磨パッド。

27. 前記高分子材料が、ポリウレタンであり、前記ポリウレタンがポリエーテル系ポリオールを主たるポリオール成分とし、前記ポリエーテル系ポリオールの一部がエーテル系水溶性グリコールであることを特徴とする請求項26に記載の

研磨パッド。

28. 前記ポリウレタンが微細気泡を有する発泡ポリウレタンであることを特徴とする請求項25又は27に記載の研磨パッド。

29. 発泡ポリウレタンの密度が $0.67 \sim 0.90 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項28に記載の研磨パッド。

30. 発泡ポリウレタンが、シリコン系界面活性剤を $0.1 \sim 5 \text{ wt\%}$ 含むことを特徴とする請求項28又は29に記載の研磨パッド。

31. 研磨層の $40^\circ\text{C}$ での貯蔵弾性率が $270 \text{ MPa}$ 以上であることを特徴とする請求項24～30のいずれかに記載の研磨パッド。

32. イソシアネート基含有化合物を含む第1成分もしくは活性水素基含有化合物を含む第2成分の少なくとも一方に、水酸基を有しないシリコン系界面活性剤を第1成分と第2成分の合計量に対して $0.1 \sim 5 \text{ wt\%}$ 添加し、さらに前記界面活性剤を添加した成分を非反応性気体と攪拌して前記非反応性気体を微細気泡として分散させた気泡分散液を調製した後、前記気泡分散液に残りの成分を混合して硬化させる微発泡ポリウレタンを製造する工程を含むことを特徴とする請求項30又は31に記載の研磨パッドの製造方法。

33. 微細気泡を有する発泡ポリウレタンからなる研磨層を有する研磨パッドの製造方法であって、

前記発泡ポリウレタンは接触角が $70 \sim 95^\circ$ であり、以下の工程を有することを特徴とする研磨パッドの製造方法。

(1) イソシアネート末端プレポリマーにシリコン系界面活性剤を添加し、非反応性気体の存在下に攪拌して気泡分散液とする攪拌工程

(2) 前記気泡分散液に鎖延長剤を添加して混合し、発泡反応液とする混合工程

(3) 前記発泡反応液を反応硬化させる硬化工程

34. 前記研磨層に、さらに柔軟性多孔質シートを積層する積層工程を有する請求項33に記載の研磨パッドの製造方法。

35. 少なくとも研磨層とクッション層とを有し、前記クッション層は、水に対する膨潤率が40%以下であることを特徴とする研磨パッド。

36. 前記クッション層が、独立気泡タイプの樹脂発泡体である請求項35に記

載の研磨パッド。

37. 前記クッション層が、非発泡樹脂である請求項35に記載の研磨パッド。

38. 半導体ウエハー又は精密機器用ガラス基板を研磨するものである請求項3

5～37のいずれかに記載の研磨パッド。

FIG. 1

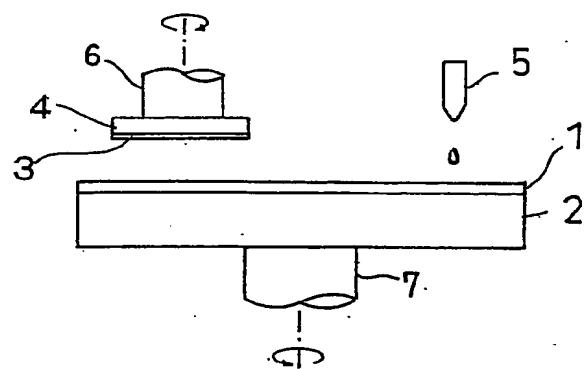


FIG. 2

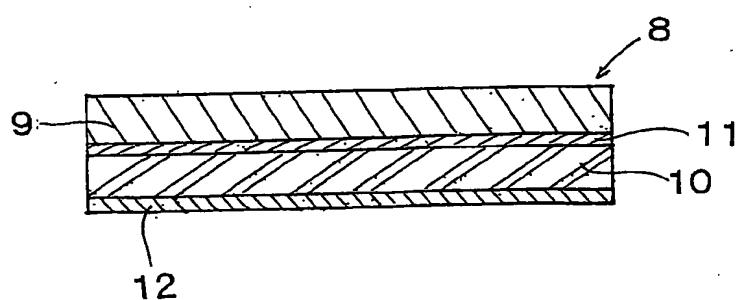
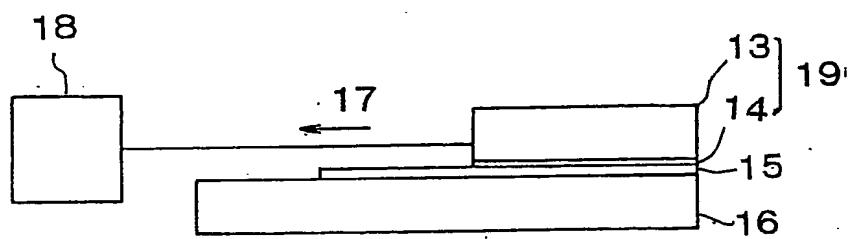
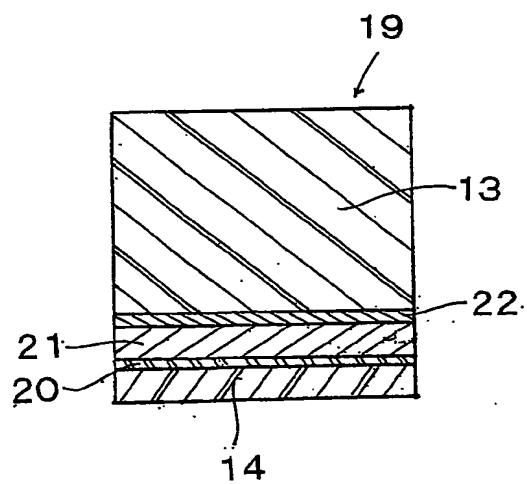


FIG.3

(a)



(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10310

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>
Int.Cl' H01L21/304, B24B37/00, C08G18/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' H01L21/304, B24B37/00, C08G18/00-18/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-358101 A (Toray Industries, Inc.), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims 1, 2, 7; Par. No. [0011]; column 11, lines 10 to 18, 25 to 32 (Family: none)	1-3, 8-17
X	JP 2000-178374 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Claim 1; column 3, lines 32 to 42; Par. Nos. [0048], [0049], [0054] (Family: none)	1-18, 24-32
X	JP 2001-176829 A (Nitto Denko Corp.), 29 June, 2001 (29.06.01), Claim 2 (Family: none)	5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 January, 2003 (07.01.03)

Date of mailing of the international search report  
21 January, 2003 (21.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10310

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-179608 A (Toray Industries, Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Par. No. [0006] (Family: none)	24
X	JP 2001-47355 A (JSR Corp.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claim 1 (Family: none)	35-38
A	JP 1-222868 A (The Fujikura Rubber Ltd.), 06 September, 1989 (06.09.89), (Family: none)	19-22, 33, 34
A	JP 6-220151 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 August, 1994 (09.08.94), (Family: none)	23
A	JP 2000-17252 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), (Family: none)	1-38
A	JP 2001-277101 A (Rodel Nitta Kabushiki Kaisha), 09 October, 2001 (09.10.01), (Family: none)	1-38

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/10310

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl' H01L21/304, B24B37/00, C08G18/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl' H01L21/304, B24B37/00, C08G18/00-18/87

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2001-358101 A (Toray Industries, Inc.), 26 December, 2001 (26.12.01), Claims 1, 2, 7; Par. No. [0011]; column 11, lines 10 to 18, 25 to 32 (Family: none)	1-3, 8-17
X	JP 2000-178374 A (Toyo Tire and Rubber Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Claim 1; column 3, lines 32 to 42; Par. Nos. [0048], [0049], [0054] (Family: none)	1-18, 24-32
X	JP 2001-176829 A (Nitto Denko Corp.), 29 June, 2001 (29.06.01), Claim 2 (Family: none)	5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 07 January, 2003 (07.01.03)	Date of mailing of the international search report 21 January, 2003 (21.01.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10310

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-179608 A (Toray Industries, Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Par. No. [0006] (Family: none)	24
X	JP 2001-47355 A (JSR Corp.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claim 1 (Family: none)	35-38
A	JP 1-222868 A (The Fujikura Rubber Ltd.), 06 September, 1989 (06.09.89), (Family: none)	19-22, 33, 34
A	JP 6-220151 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 August, 1994 (09.08.94), (Family: none)	23
A	JP 2000-17252 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 January, 2000 (18.01.00), (Family: none)	1-38
A	JP 2001-277101 A (Rodel Nitta Kabushiki Kaisha), 09 October, 2001 (09.10.01), (Family: none)	1-38

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/10310

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' H01L 21/304 B24B 37/00 C08G 18/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' H01L 21/304 B24B 37/00 C08G 18/00-18/87		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2001-358101 A (東レ株式会社) 2001.12.26, 【請求項1】 , 【請求項2】 , 【請求項7】 , 【0011】 , 第11欄, 第10-18行, 第25-32行 (ファミリーなし)	1-3, 8-17
X	JP 2000-178374 A (東洋ゴム工業株式会社) 2000.06.27, 【請求項1】 , 第3欄, 第32-42行, 【0048】 , 【0049】 , 【0054】 (ファミリーなし)	1-18, 24-32
X	JP 2001-176829 A (日東電工株式会社) 2001.06.29, 【請求項2】 (ファミリーなし)	5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの      「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの      「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）      「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献      「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献      「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの      「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの      「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの      「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 07.01.03	国際調査報告の発送日 21.01.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 紀本 孝	3P 8815
	電話番号 03-3581-1101 内線 3363	

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2001-179608 A (東レ株式会社) 2001.07.03, 【0006】 (ファミリーなし)	24
X	JP 2001-47355 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.02.20, 【請求項1】 (ファミリーなし)	35-38
A	JP 1-222868 A (藤倉ゴム工業株式会社) 1989.09.06 (ファミリーなし)	19-22, 33, 34
A	JP 6-220151 A (三洋化成工業株式会社) 1994.08.09 (ファミリーなし)	23
A	JP 2000-17252 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000.01.18 (ファミリーなし)	1-38
A	JP 2001-277101 A (ロデール・ニッタ株式会社) 2001.10.09 (ファミリーなし)	1-38